

# **Struktur und Eigenschaften von nanoskopischen Metall(hydroxid)fluorid-Aluminiumoxid-Kompositen**

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I

der Humboldt-Universität zu Berlin

Herrn Dipl.-Chem. Christoph Stosiek

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr. Dr. h.c. Christoph Marksches

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I

Prof. Dr. Andreas Herrmann

Gutachter:      1. Prof. Dr. E. Kemnitz  
                     2. Prof. Dr. T. Braun

eingereicht am: 18.05.2010

Tag der mündlichen Prüfung: 25.08.2010

## ***Abstract***

The application of the fluorolytic sol-gel method with aqueous hydrofluoric acid enables the synthesis of X-ray amorphous or rather partially nanocrystalline metal hydroxide fluorides and metal fluorides. These compounds strongly differ in their characteristics from “classically” manufactured, crystalline metal hydroxide fluorides. In the present dissertation both, the synthesis and characterisation of aluminium and magnesium hydroxide fluorides were described and the effect of these compounds on the phase transformation behaviour from pseudoboehmites to corundum was examined as well as their effectiveness as sintering aid during the corundum ceramics production:

1. The use of hydrofluoric acid enables the synthesis of aluminium hydroxide fluorides via the sol-gel method. The obtained phases exhibit a strongly disturbed structure, small particle sizes within the nanometre range and very large specific surface areas. The thermal behaviour of these compounds at different annealing conditions (different gas atmospheres and heating rates) was examined. The careful dehydration of these phases leads to aluminium (hydr)oxide fluorides (e.g. “AlFO”). Annealing of these aluminium hydroxide fluorides in moist air leads to an early beginning of corundum formation at temperatures as low as 700°C, caused by the pyrohydrolysis of Al–F-bonds.

2. The influence of aluminium hydroxide fluorides on the phase transformation behaviour from pseudoboehmite to corundum was investigated and compared with the effects of crystalline aluminium fluorides. Additionally, aluminium hydroxide fluoride/pseudoboehmite mixtures were activated by ultrasound treatment and high energy ball milling. The effects of these sample pre-treatments on the phase transformation behaviour were examined. Further, the aluminium hydroxide fluorides were examined for their suitability as sintering aids during the production of corundum ceramics. Different fluoride contents and kinds of mixing into the initial powder were tested and the resulting ceramics were characterized.

3. The fluorolytic sol-gel synthesis with hydrofluoric acid enables the production of magnesium hydroxide fluorides. Just as the aluminium hydroxide fluorides, these phases also exhibit a strongly disturbed structure, small particle sizes within the nanometre range and very large specific surface areas. The thermal behaviour of the magnesium hydroxide fluorides was examined, in order to receive a better understanding of their effects as additives. By careful dehydration of these phases, the synthesis of magnesium (hydr)oxide fluorides succeeds (e.g. “MgFO<sub>0.5</sub>”). Annealing of magnesium hydroxide fluorides at 900°C in moist air leads to a dismutation of the phases to MgO and MgF<sub>2</sub>.

4. The effects of magnesium hydroxide fluorides on lowering of the phase transformation temperature from pseudoboehmite to corundum was examined. Additionally, magnesium hydroxide fluoride/pseudoboehmite mixtures were activated by ultrasound treatment and high energy ball milling and the effects of these sample pre-treatments on the phase transformation were studied. In addition, magnesium hydroxide fluorides were examined for their suitability as sintering aids during the corundum ceramics production. Different kinds of mixing to the initial powder as well as different fluoride contents were tested and the resulting ceramics were characterized.

## ***Keywords***

Sol-gel, aluminium hydroxide fluoride, magnesium hydroxide fluoride, oxide fluorides, phase transformation, pseudoboehmite, corundum, sintering aid, transparent ceramics

## ***Kurzfassung***

Durch die Verwendung der fluorolytischen Sol-Gel Synthese ist es möglich, röntgenamorphe bzw. partiell nanokristalline Metallhydroxidfluoride und Metallfluoride zu erhalten. Diese Verbindungen unterscheiden sich in ihren Eigenschaften stark von „klassisch“ hergestellten, kristallinen Metall(hydroxid)fluoriden. In der vorliegenden Promotionsarbeit wurden deshalb in vier aufeinander folgenden Kapiteln sowohl die Synthese und Charakterisierung von Aluminium- und Magnesium(hydroxid)fluoriden beschrieben als auch die Auswirkung dieser Verbindungen auf das Phasentransformationsverhalten von böhmischen Xerogelen zu Korund sowie ihre Wirksamkeit als Sinterhilfsmittel bei der Korundkeramikherstellung untersucht:

1. Die Verwendung von Fluorwasserstoffsäure ermöglicht die Synthese von Aluminium(hydroxid)fluoriden über das Sol-Gel Verfahren. Diese Phasen besitzen eine stark gestörte Struktur, geringe Partikelgrößen im Nanometerbereich und sehr große spezifische Oberflächen. Das thermische Verhalten dieser Verbindungen bei unterschiedlichen Temperungsbedingungen (verschiedenen Gasatmosphären und Heizraten) wurde untersucht. Durch vorsichtiges Entwässern dieser Phasen gelingt die Synthese von Aluminium(hydr)oxidfluoriden (z. B. „AlFO“). Das Tempern der Aluminium(hydroxid)fluoride in feuchter Luft führt dagegen zu einer beginnenden Korundbildung durch die Pyrohydrolyse von Al-F-Bindungen bei vergleichsweise tiefen Temperaturen von 700°C.
2. Der Einfluss von Aluminium(hydroxid)fluoriden auf das Phasentransformationsverhalten von Pseudoböhmit zu Korund wurde untersucht und mit der Wirkung kristalliner Aluminiumfluoride verglichen. Zusätzlich wurden Aluminium(hydroxid)fluorid-Pseudoböhmit-Gemische durch Ultraschallbehandlung bzw. Vermahlen in der Planetenmühle aktiviert und die Auswirkungen dieser Probenvorbehandlung auf die Phasentransformation aufgeklärt. Weiterhin wurden die Aluminium(hydroxid)fluoride auf ihre Eignung als Sinterhilfsmittel bei der Korundkeramikherstellung untersucht. Dafür wurden verschiedene Fluoridgehalte und Zumischungsarten zum Ausgangspulver getestet und die resultierenden Keramiken charakterisiert.
3. Die fluorolytische Sol-Gel Synthese mit Fluorwasserstoffsäure ermöglicht die Herstellung von Magnesium(hydroxid)fluoriden. Ebenso wie die Aluminium(hydroxid)fluoride, besitzen diese Phasen eine stark gestörte Struktur, geringe Partikelgrößen im Nanometerbereich und sehr große spezifische Oberflächen. Das thermische Verhalten der Magnesium(hydroxid)fluoride wurde untersucht, um ein besseres Verständnis ihrer Wirkung als Zusatzstoffe zu erhalten. Durch vorsichtiges Entwässern dieser Phasen gelingt die Synthese von Magnesium(hydr)oxidfluoriden (z. B. „MgFO<sub>0.5</sub>“). Das Tempern der Magnesium(hydroxid)fluoride bei 900°C in feuchter Luft führt dagegen zu einer Dismutierung der Phasen zu Magnesiumoxid und Magnesiumfluorid.
4. Die Wirksamkeit von Magnesium(hydroxid)fluoriden auf die Absenkung der Phasentransformationstemperatur von Pseudoböhmit zu Korund wurde untersucht. Zusätzlich wurden Magnesium(hydroxid)fluorid-Pseudoböhmit-Gemische durch Ultraschallbehandlung bzw. Vermahlen in der Planetenmühle aktiviert und die Auswirkungen dieser Probenvorbehandlung auf die Phasentransformation aufgeklärt. Außerdem wurden Magnesium(hydroxid)fluoride auf ihre Eignung als die Sintertemperatur absenkende Additive bei der Korundkeramikherstellung untersucht. Dafür wurden verschiedene Zumischungsarten zum Ausgangspulver sowie unterschiedliche Fluoridgehalte getestet und die resultierenden Keramiken charakterisiert.

## ***Schlagworte***

Sol-Gel, Aluminiumhydroxidfluorid, Magnesiumhydroxidfluorid, Oxidfluoride, Phasentransformation, Pseudoböhmit, Korund, Sinterhilfsmittel, transparente Keramik

*„Wer glaubt, immer Recht zu haben,  
glaubt gar nicht, wie viele andere das auch glauben.“*

(Ernst Ferstl)



# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	viii
<b>1 Einleitung und Zielstellung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Literaturüberblick und Grundlagen .....</b>	<b>6</b>
<b>2.1 Einführung.....</b>	<b>6</b>
<b>2.2 Kristallstrukturen .....</b>	<b>6</b>
2.2.1 Strukturen bekannter Aluminiumfluoride.....	6
2.2.2 Strukturen bekannter Magnesiumfluoride .....	11
2.2.3 Kristallstrukturen der Aluminiumoxide und Aluminiumoxidhydroxide .....	13
2.2.4 Kristallstrukturen von Magnesiumhydroxid und Magnesiumoxid.....	15
2.2.5 Kristallstruktur von Spinell .....	15
<b>2.3 Das Sol-Gel Verfahren .....</b>	<b>17</b>
2.3.1 Oxidische Sol-Gel Synthese .....	17
2.3.2 Fluoridische Sol-Gel Synthese .....	18
<b>2.4 Phasentransformation.....</b>	<b>20</b>
<b>2.5 Keramiken .....</b>	<b>22</b>
<b>2.6 Grundlagen der verwendeten Methoden .....</b>	<b>24</b>
2.6.1 Röntgenbeugung (XRD).....	24
2.6.2 Kernresonanzspektroskopie am Festkörper (MAS-NMR) .....	25
2.6.3 Differenzielle Thermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG).....	27
2.6.4 Adsorptions- und Desorptionsisothermen (BET) .....	28
2.6.5 Infrarotspektroskopie (FTIR) .....	30
2.6.6 Rasterelektronenmikroskopie (SEM) .....	30
2.6.7 Photoelektronenspektroskopie (XPS/ESCA) .....	31
<b>3 Aluminium(hydroxid)fluoride als reine Phasen .....</b>	<b>33</b>
<b>3.1 Synthese und Charakterisierung .....</b>	<b>33</b>
3.1.1 Infrarotspektroskopie.....	36
3.1.2 Festkörper-NMR-Spektroskopie.....	38
3.1.3 Zusammenfassung .....	42
<b>3.2 Thermisches Verhalten .....</b>	<b>43</b>
3.2.1 Röntgenbeugung.....	47
3.2.2 Differenzielle Thermoanalyse .....	48
3.2.3 Festkörper-NMR-Spektroskopie.....	49
3.2.4 Zusammenfassung .....	51

<b>3.3 Aluminium(hydr)oxidfluoride „AlFO“</b>	<b>53</b>
3.3.1 Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak	54
3.3.2 Infrarotspektroskopie	56
3.3.3 Photoelektronenspektroskopie	57
3.3.4 Festkörper-NMR-Spektroskopie	60
3.3.5 Zusammenfassung	68
<b>3.4 Dilatometrie</b>	<b>68</b>
<b>4 Aluminium(hydroxid)fluoride als Zusatzstoffe</b>	<b>71</b>
<b>4.1 Verwendete kristalline Aluminiumfluoride</b>	<b>71</b>
<b>4.2 Einfluss der Aluminium(hydroxid)fluoride und der Probenvorbehandlung auf das Phasentransformationsverhalten von AlOOH-Xerogelen zu Korund</b>	<b>72</b>
4.2.1 Synthese und thermisches Verhalten von Pseudoböhmit-Aluminium(hydroxid)fluorid-Gemischen	74
4.2.2 Synthese und thermisches Verhalten von ultraschallbehandelten Pseudoböhmit-Aluminium(hydroxid)fluorid-Gemischen	77
4.2.3 Synthese und thermisches Verhalten von gemahlenen Pseudoböhmit-Aluminium(hydroxid)fluorid-Gemischen	79
4.2.4 Vergleich der unterschiedlichen Zusätze und Vorbehandlungsmethoden	80
4.2.5 Dilatometrie	89
4.2.6 Zusammenfassung	90
<b>4.3 Aluminium(hydroxid)fluoride als Sinteradditive bei der Herstellung von transparenten Korundkeramiken</b>	<b>91</b>
4.3.1 Beschichtung von $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Sprühgranulaten durch Aluminium(hydroxid)fluorid-Sole	92
4.3.2 Zumischung der Aluminium(hydroxid)fluoride zu $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pulver	96
4.3.3 Zusammenfassung	99
<b>5 Magnesium(hydroxid)fluoride als reine Phasen</b>	<b>101</b>
<b>5.1 Synthese und Charakterisierung</b>	<b>101</b>
5.1.1 Infrarotspektroskopie	105
5.1.2 Festkörper-NMR-Spektroskopie	106
5.1.3 Zusammenfassung	108
<b>5.2 Thermisches Verhalten</b>	<b>109</b>
5.2.1 Röntgenbeugung	109
5.2.2 Differenzielle Thermoanalyse	110
5.2.3 Festkörper-NMR-Spektroskopie	113
5.2.4 Zusammenfassung	114
<b>5.3 Magnesium(hydr)oxidfluoride „MgFO<sub>0.5</sub>“</b>	<b>114</b>

<b>6</b>	<b>Magnesium(hydroxid)fluoride als Zusatzstoffe.....</b>	<b>117</b>
<b>6.1</b>	<b>Einfluss der Magnesium(hydroxid)fluoride und der Probenvorbehandlung auf das Phasentransformationsverhalten von AlOOH-Xerogelen zu Korund .....</b>	<b>117</b>
6.1.1	Synthese und thermisches Verhalten von Pseudoböhmit-Magnesium(hydroxid)fluorid-Gemischen .....	118
6.1.2	Synthese und thermisches Verhalten von ultraschallbehandelten Pseudoböhmit-Magnesium(hydroxid)fluorid-Gemischen .....	123
6.1.3	Synthese und thermisches Verhalten von vermahlenden Pseudoböhmit-Magnesium(hydroxid)fluorid-Gemischen .....	126
6.1.4	Vergleich der unterschiedlichen Zusätze und Vorbehandlungsmethoden.....	128
6.1.5	Dilatometrie .....	134
6.1.6	Zusammenfassung .....	135
<b>6.2</b>	<b>Magnesium(hydroxid)fluoride als Sinteradditive bei der Herstellung von transparenten Korundkeramiken .....</b>	<b>136</b>
6.2.1	Beschichtung von $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Sprühgranulaten durch Magnesium(hydroxid)fluorid-Sole .....	137
6.2.2	Zumischung der Magnesium(hydroxid)fluoride zu $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> als Pulver.....	141
6.2.3	Zumischung von Magnesium(hydroxid)fluorid-Sol zum $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	147
6.2.4	Vorversuche zur Binderverträglichkeit der eingesetzten Zusatzstoffe .....	152
6.2.5	Zusammenfassung .....	153
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>155</b>
<b>8</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>160</b>
<b>8.1</b>	<b>Verwendete Methoden und Geräte .....</b>	<b>160</b>
<b>8.2</b>	<b>Herkunft und Reinheit der Chemikalien .....</b>	<b>164</b>
<b>8.3</b>	<b>Synthesevorschriften .....</b>	<b>165</b>
8.3.1	Allgemeine Arbeitsweise .....	165
8.3.2	Präparationen der alkoholischen HF-Lösungen .....	165
8.3.3	Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Aluminium(hydroxid)fluoriden .....	165
8.3.4	Synthese von Aluminium(hydr)oxidfluoriden „AlFO“ .....	166
8.3.5	Synthese von alpha-Aluminiumfluorid-Trihydrat $\alpha$ -AlF <sub>3</sub> ·3 H <sub>2</sub> O .....	166
8.3.6	Synthese von beta-Aluminiumfluorid $\beta$ -AlF <sub>3</sub> .....	166
8.3.7	Synthese von amorphem Aluminiumfluorid <i>am</i> -AlF <sub>3</sub> .....	167
8.3.8	Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Magnesium(hydroxid)fluoriden und Magnesiummethoxidfluoriden.....	167
8.3.9	Synthese von Magnesium(hydr)oxidfluorid „MgFO <sub>0,5</sub> “ .....	167
8.3.10	Synthese oberflächenmodifizierter Magnesiumfluoride .....	168
8.3.11	Synthese dotierter böhmischer Xerogele.....	169
8.3.12	Synthese ultraschallbehandelter dotierter böhmischer Xerogele .....	169
8.3.13	Synthese gemahlener dotierter böhmischer Xerogele .....	170
8.3.14	Beschichtung von Korundgranulat mit Metall(hydroxid)fluoriden.....	170

8.3.15	Dotierung von Korundpulver mit Metall(hydroxid)fluoriden .....	171
8.3.16	Synthese von Magnesiumfluorid-Solen für die Dotierung von Korundpulver ...	171
8.3.17	Synthese von $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (Spinell).....	172
<b>Literaturverzeichnis</b> .....		173
<b>A Anhang</b> .....		186
A.1 Tabellen .....		186
A.2 Abbildungen.....		191
<b>Danksagung</b> .....		195
<b>Selbstständigkeitserklärung</b> .....		198

# Abkürzungsverzeichnis

ABF	Aluminiumbromofluorid $\text{AlBr}_x\text{F}_{3-x}$ mit $x = 0.05\text{--}0.3$
ACF	Aluminiumchlorofluorid $\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$ mit $x = 0.05\text{--}0.3$
<i>am</i> - $\text{AlF}_3$	amorphes Aluminiumfluorid
aq.	wässrige Lösung
ASB	Aluminium- <i>s</i> -butylat
BET	Modell von Brunauer, Emmet und Teller
BJH	Modell von Barret, Joyner und Halenda
CP	<i>engl.</i> cross polarisation
DLS	dynamische Lichtstreuung
DTA	Differenzielle Thermoanalyse
EA	Elementaranalyse
EDX	<i>engl.</i> energy dispersive X-ray spectroscopy
ESCA	<i>engl.</i> electron spectroscopy for chemical analysis
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
fwhm	<i>engl.</i> full width half maximum
HETCOR	<i>engl.</i> heteronuclear correlation
HF	Fluorwasserstoff
<i>HS</i>	<i>engl.</i> high surface
HTB	<i>engl.</i> hexagonal tungsten bronze
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IKTS	Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme
JCPDS	<i>engl.</i> Joint Committee on Powder Diffraction Standards
Kel-F	Poly(chlortrifluorethylen)
kHz	Kilohertz
KZ	Koordinationszahl
LM	Lösungsmittel
MAS	<i>engl.</i> magic angle spinning
Me, Et, <sup><i>i</i></sup> Pr, ...	Methyl, Ethyl, <i>iso</i> -Propyl, ...
min.	Minute

MS	Massenspektrometrie
MQ	<i>engl.</i> multiple quantum
NMR	<i>engl.</i> nuclear magnetic resonance
PAS	Photoakustik-IR-Spektroskopie
PDF	<i>engl.</i> powder diffraction file
Phase	Bereich homogener Eigenschaften und Zusammensetzung
PP	Polypropylen
Py	Pyridin
Pyrochlor	(Na,Ca) <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (OH,F), Namensgeber der kubischen Pyrochlorstruktur
Q-Tiegel	Labyrinthiegel zur Erzeugung einer probeneigenen Gasatmosphäre
R <sub>a</sub>	<i>engl.</i> average roughness
RF-Feld	Radiofrequenzfeld
rpm	<i>engl.</i> revolutions per minute
SATRAS	<i>engl.</i> satellite transitions
SAXS	<i>engl.</i> small angle X-ray spectroscopy
SEM	<i>engl.</i> scanning electron microscopy
Sialon	Hochleistungskeramik aus Siliziumnitrid und Aluminiumoxid
TEM	Transmissionselektronenmikroskop(ie)
TFA	Trifluoressigsäure
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
TTB	<i>engl.</i> tetragonal tungsten bronze
WAXS	<i>engl.</i> wide angle X-ray scattering
wt%	Gewichtsprozent
XPS	<i>engl.</i> X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	<i>engl.</i> X-ray diffraction
ZBLA-Glas	Glas aus ZrF <sub>4</sub> , BaF <sub>2</sub> , LaF <sub>3</sub> und AlF <sub>3</sub>
ZTA-Keramik	Zirkoniumoxid verstärktes Aluminiumoxid

# 1 Einleitung und Zielstellung

Sowohl die Wissenschaft als auch die Technik befinden sich in einem stetigen, sich gegenseitig bedingenden Entwicklungsprozess. Dabei ist der Gewinn neuer Erkenntnisse oftmals erst durch den Einsatz neuer Technologien möglich oder umgekehrt, neue Entdeckungen ermöglichen erst die Entwicklung neuer Technologien. Die Anforderungen, die dabei an die verwendeten Werkstoffe gestellt werden, steigen mit großer Dynamik. Neue Werkstoffe sollen nicht nur bezüglich der Qualität, Funktion, Lebensdauer oder Sicherheit Verbesserungen aufweisen, sondern auch der Energie- und Materialverbrauch bei ihrer Herstellung soll vermindert werden. Ohne die Neu- oder Weiterentwicklung von Werkstoffen ist ein technischer Fortschritt nicht mehr denkbar, weshalb der Entwicklung neuer Werkstoffe eine Schlüsselfunktion zukommt.

Ein Teilbereich innerhalb der Werkstoffe mit einem sehr großen Entwicklungsfortschritt ist der Bereich der Keramiken. Anfangs wurden die Keramiken als feuerfeste Materialien und Isolatoren verwendet. So war z. B. nur Porzellan resistent genug gegen die klimatischen Beanspruchungen beim Einsatz als Isolator für Telegrafien- oder Stromleitungen. Und erst korrosionsbeständige Keramiken erlaubten die Herstellung und Handhabung von Säuren und Basen in größerem Maßstab. Moderne *Hochleistungskeramiken* ermöglichen seit etwa 1970 durch ihre große Beständigkeit gegenüber Hitze, aggressiven Gasen, Metall- und Glasschmelzen nicht nur den Einsatz in Gebieten, die früher ausschließlich den Metallen vorbehalten waren, sondern erschlossen auch völlig neue Anwendungsfelder. So ist es z. B. durch die Verwendung von Siliziumnitrid anstelle von Nickellegierungen möglich, die Betriebstemperatur und damit den Wirkungsgrad von Heißgasturbinen zu erhöhen [1]. Andere Keramiken, aus z. B. Siliziumcarbid finden wegen ihrer hohen Härte, ihrer chemischen und thermischen Beständigkeit Verwendung z. B. als Brennerdüsen, Maschinenlager und Dichtungen in chemischen Anlagen aber auch als Ballistikschatz in Schutzwesten [2]. Die Entwicklung und Verbesserung der Eigenschaften von Keramiken geht aber immer weiter. Wegen der Möglichkeit, maßgeschneiderte Keramiken durch die Mischung von verschiedenen Metalloxiden, -nitriden oder -carbiden oder durch die Anpassung der Herstellungs- und Sinterbedingungen herzustellen, sind eine Vielzahl neuerer Anwendungen hinzugekommen. So werden Keramiken für Humanimplantate (Zähne, Gelenke), Schneidwerkzeuge, als Beschichtung für den Hitzeschutz, Düsen, Ventile, Sensoren, Dichtungen, etc. verwendet. Die spezielle Anpassung von Eigenschaften ermöglicht den Einsatz von Keramiken bei

Temperaturen bis 2500°C ebenso, wie die Verwendung als Supraleiter bei -196°C. Eine besondere Stellung innerhalb der technischen Keramiken nimmt aber die Korundkeramik als älteste verwendete Hochleistungskeramik ein. Wegen der leichten Verfügbarkeit der Ausgangsstoffe und der Vielfalt von möglichen, einstellbaren Eigenschaften ist die Korundkeramik Gegenstand intensiver Forschung. So kann Sinterkorund wegen seiner hohen Härte als Gelenkimplantat verwendet werden. Die Dotierung mit Manganoxid führt zu einer Verringerung der Härte und Sprödigkeit, sodass der Einsatz als Lager in Maschinen möglich ist. Durch den Zusatz von Zirkoniumoxid kann die Bruch- und Biegefestigkeit erhöht werden. Diese ZTA-Keramiken (zirconia toughened alumina) eignen sich dann als z. B. Schneidwerkzeuge bei der Metallbearbeitung.

Besonders auf dem Gebiet der Hochleistungskeramiken werden hohe Anforderungen an die Reinheit und die einfache Zugänglichkeit der Ausgangsstoffe (z. B. Gibbsit oder (Pseudo)Böhmit als Ausgangsstoffe für Korund) gestellt. Aus ökologischen, ökonomischen und technologischen Gründen besteht ein großes Interesse, die Phasenumwandlungstemperatur der Ausgangsstoffe zu Korund abzusenken, um dadurch kleine Teilchengrößen, möglichst im Nanometerbereich, zu erhalten. Dies gelingt zum z. B. durch die Verwendung von Additiven wie Metalloxiden oder -nitrat (M = Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Al, Fe) [3, 4, 5, 6]. Die Verwendung dieser Zusatzstoffe führt zu Absenkungen der Phasentransformationstemperatur auf ~1000°C. Aber auch die mechanische Aktivierung der Ausgangsstoffe kann zu einer früheren Korundbildung führen [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14]. Die größten Effekte wurden aber durch die Dotierung der Ausgangspulver mit Metallfluoriden erzielt. So untersuchten z. B. Zivkovic et al. die Auswirkungen der Dotierung von Gibbsit ( $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>) mit AlF<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, LiF, NaF und Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> auf die Korundbildung bei tiefen Temperaturen [15]. Sie konnten zeigen, dass durch die Verwendung von AlF<sub>3</sub> und MgF<sub>2</sub> die Phasentransformationstemperatur von etwa 1200°C auf 900°C bzw. 1080°C gesenkt werden kann. Die in diesen Arbeiten eingesetzten Metallfluoride sind aber alle kristallin und besitzen somit Teilchengrößen im Mikrometerbereich. Da die Wirksamkeit von Additiven aber durch eine bessere Verteilung im Ausgangspulver steigt, ist die Verwendung von nanoskopischen Metallfluoriden sehr aussichtsreich.

Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Eigenschaften von Hochleistungskeramiken besteht in der Absenkung der Sintertemperatur. Das Sintern bei tieferen Temperaturen führt zu einem geringeren Kornwachstum und somit zu dichteren und härteren Keramiken. Wenn die Korngrößen besonders gering sind (unterhalb von etwa 700 nm), kann eine solche Keramik sogar *transparent* sein [16, 17, 18]. Damit bei tieferen Temperaturen aber überhaupt eine



Sinterung stattfindet, sind Sinterhilfsstoffe nötig. Standardmäßig wird für die Korundkeramikherstellung Magnesiumoxid als Zusatzstoff verwendet, aber es ist bekannt, dass Metallfluoride ebenfalls in der Lage sind, die Sintertemperaturen von Keramiken herabzusetzen [19, 20, 21]. Auch die Sinteradditive müssen für eine hohe Wirksamkeit möglichst homogen verteilt werden, weswegen die Verwendung von nanoskopischen Metallfluoriden zu verbesserten Sintereigenschaften der Keramik führen sollte.

Um kleine Teilchengrößen im Nanometerbereich zu erreichen, gibt es zwei Konzepte. Beim *top down*-Ansatz werden große Teilchen durch Zerkleinerung (z. B. Vermahlen) auf Teilchengrößen im Nanometerbereich gebracht. Beim entgegengesetzten Ansatz (*bottom up*) wird die kleine Teilchengröße durch eine Selbstorganisation aus Molekülen erreicht. Eine oft genutzte Synthesform, die diesem Ansatz folgt, ist die Sol-Gel Synthese. Bei ihr werden aus einer molekularen Lösung durch das Auslösen von Hydrolyse- und Kondensationsprozessen nanoskopische Strukturen aufgebaut, die durch die Trocknung des sich bildenden Gels im Feststoff erhalten bleiben.

Durch die Entwicklung einer zweistufigen *fluorolytischen* Sol-Gel Synthese durch Kemnitz et al. sind seit 2003 nun auch erstmals nanoskopische, amorphe Metallfluoride mit außergewöhnlich großen Oberflächen zugänglich [22, 23]. Im ersten Schritt dieser Synthese werden die Metallalkoxide durch in organischem Lösungsmittel einkondensierten Fluorwasserstoff teilweise fluoriert. Nach der Entfernung des Lösungsmittels unter reduziertem Druck wird ein Metallfluoridalkoxid-Pulver erhalten, dass mit geeigneten Fluorierungsmitteln unter Erhalt seiner außergewöhnlichen Eigenschaften nachfluoriert wird [24]. Die Weiterentwicklung dieser Syntheseroute führte zur Erschließung neuer Anwendungsfelder für Metallfluoride. So sind Metallfluoridbeschichtungen für optische Anwendungen durch die Verwendung von Metallfluorid-Solen genauso möglich, wie die Herstellung von Katalysatoren oder die Synthese komplexer Metallfluoride [25, 26, 27, 28, 29]. Durch die Verwendung von wässriger Fluorwasserstoffsäure (HF/H<sub>2</sub>O) gelingt die Herstellung von nanoskopischen Metallfluoriden und Metallhydroxidfluoriden (= Metall(hydroxid)fluoride,  $M^nF_x(OH)_{n-x}$ ,  $0 < x \leq n$ ) mit großen Oberflächen [30]. Die besonderen Eigenschaften dieser Metall(hydroxid)fluoride sind die Folge ihrer hoch gestörten Strukturen und ihrer kleinen Teilchengrößen. Gerade aber ihre Amorphizität macht die Charakterisierung dieser Phasen schwierig. Wegen des Fehlens von Fernordnung und der großen Verteilung von Bindungslängen und -winkeln sowie der Anwesenheit von unterkoordinierten Metallzentren in den Verbindungen sind Vergleiche mit kristallinen Referenzverbindungen nötig, um Aussagen über die lokalen Strukturen treffen zu können [31].

Die außergewöhnlichen Eigenschaften der amorphen Metallfluoride lassen sie für einen Einsatz als Additive bei der Herstellung von Korundkeramiken interessant erscheinen. Ihre geringen Teilchengrößen sollten für eine sehr homogene Verteilung im Ausgangspulver der Keramik sorgen, ihre gestörte Struktur könnte zum früheren Beginn der Sinterung beitragen. Dadurch erscheint es möglich, in ihren Eigenschaften weiter verbesserte Korundkeramiken mit nochmals verringerten Gefügekorngrößen und Restporositäten herzustellen, wodurch die Materialien verbesserte *Transparenz* und Härte besitzen würden.

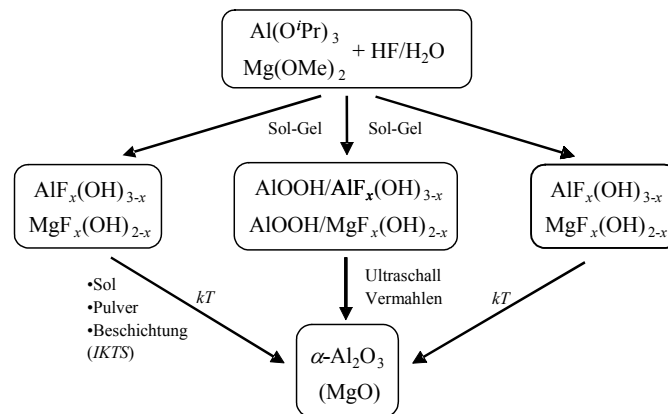
Vor diesem Hintergrund lassen sich folgende Zielstellungen für die vorliegende Arbeit ableiten:

- (i) Die Herstellung nanoskopischer Aluminium- und Magnesium(hydroxid)fluoride definierter Zusammensetzung über die fluorolytische Sol-Gel Synthese und die Charakterisierung dieser Phasen.
- (ii) Die Aufklärung des thermischen Verhaltens dieser neuen Phasen.
- (iii) Die Überprüfung der Wirksamkeit dieser Metall(hydroxid)fluoride als Additive auf das Phasentransformationsverhalten von Pseudoböhmit zu Korund in Kombination mit der mechanischen Aktivierung der Ausgangsgemische.
- (iv) Die Untersuchung der Wirksamkeit der Metall(hydroxid)fluoride als Sinterhilfsmittel auf das Sinterverhalten zu transparenten Korundkeramiken in Abhängigkeit von der Art der Zumischung zu Korundpulver.

Bei der Charakterisierung der gebildeten Phasen und der Gemische muss dabei zwischen der Analyse der *Oberfläche* und der Analyse des *Festkörpers* (alles außer der Oberfläche) unterschieden werden. Deswegen werden oberflächensensitive Methoden wie Tieftemperaturadsorption von Stickstoff ( $N_2$ -BET),  $NH_3$ -TPD, Pyridin-Photoakustik-FTIR, XPS und SEM verwendet. Zur Untersuchung des Festkörpers werden unter anderem die Methoden MAS NMR, TEM und EDX, sowie die klassischen Methoden der Strukturaufklärung wie FTIR und XRD genutzt. Die Charakterisierung des thermischen Verhaltens wird durch die Anwendung der DTA/TG erreicht. Erst die Kombination aller Daten lässt eine detaillierte Beschreibung der Eigenschaften der vorliegenden Proben zu.

In Ableitung der oben formulierten Zielstellungen ergibt sich für den strukturellen Aufbau der vorliegenden Arbeit ein dreigliedriges Schema (Abbildung 1-1). Zum Beginn der jeweiligen Diskussion der Metall(hydroxid)fluoride wird die Synthese und die Charakterisierung der Phasen sowie ihr thermisches Verhalten besprochen (Abbildung 1-1, rechter Pfad).

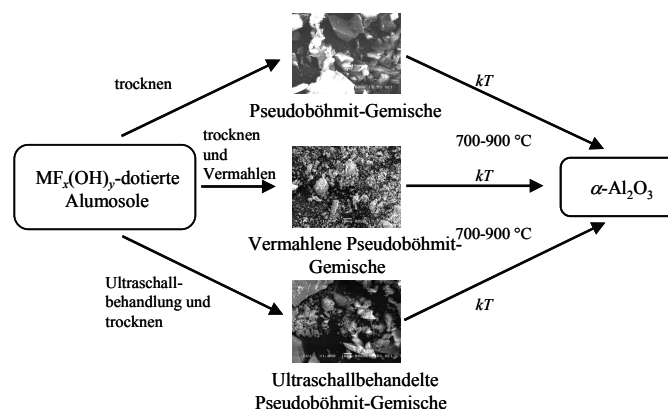
Anschließend folgt ein Abschnitt über das Verhalten der Metall(hydroxid)fluoride als Zusatzstoffe bei der Absenkung der Phasentransformationstemperatur von Pseudoböhmit zu Korund (Abbildung 1-1, mittlerer Pfad und Abbildung 1-2).



**Abbildung 1-1:** Fließschema des strukturellen Aufbaus der vorliegenden Promotionsarbeit.

Den Abschluss der jeweiligen Untersuchungen bilden die Beschreibungen der Wirksamkeit der Additive auf die Absenkung der Sintertemperatur in Abhängigkeit von der Art ihrer Zumischung zu Korund (Abbildung 1-1, linker Pfad).

Die Ergebnisse der Wirksamkeit der jeweiligen Additive auf das Phasentransformationsverhalten mechanisch aktivierter und nicht aktivierter Pseudoböhmit-Gemische werden ebenfalls in einem dreigliedrigen Aufbau dargestellt (Abbildung 1-2). Ausgehend von dotierten AlOOH-Xerogelen, die über die oxidische Sol-Gel Synthese hergestellt wurden, werden die verschiedenen Vorbehandlungen der Proben (unbehandelt, Vermahlen, Ultraschallbehandlung) in jeweils eigenen Abschnitten besprochen und ihre Auswirkungen am Ende vergleichend zusammengefasst.



**Abbildung 1-2:** Fließschema der durchgeführten Untersuchungen zum Phasentransformationsverhalten von dotierten Pseudoböhmit-Gemischen in Abhängigkeit von der Probenvorbehandlung.

## 2 Literaturüberblick und Grundlagen

### 2.1 Einführung

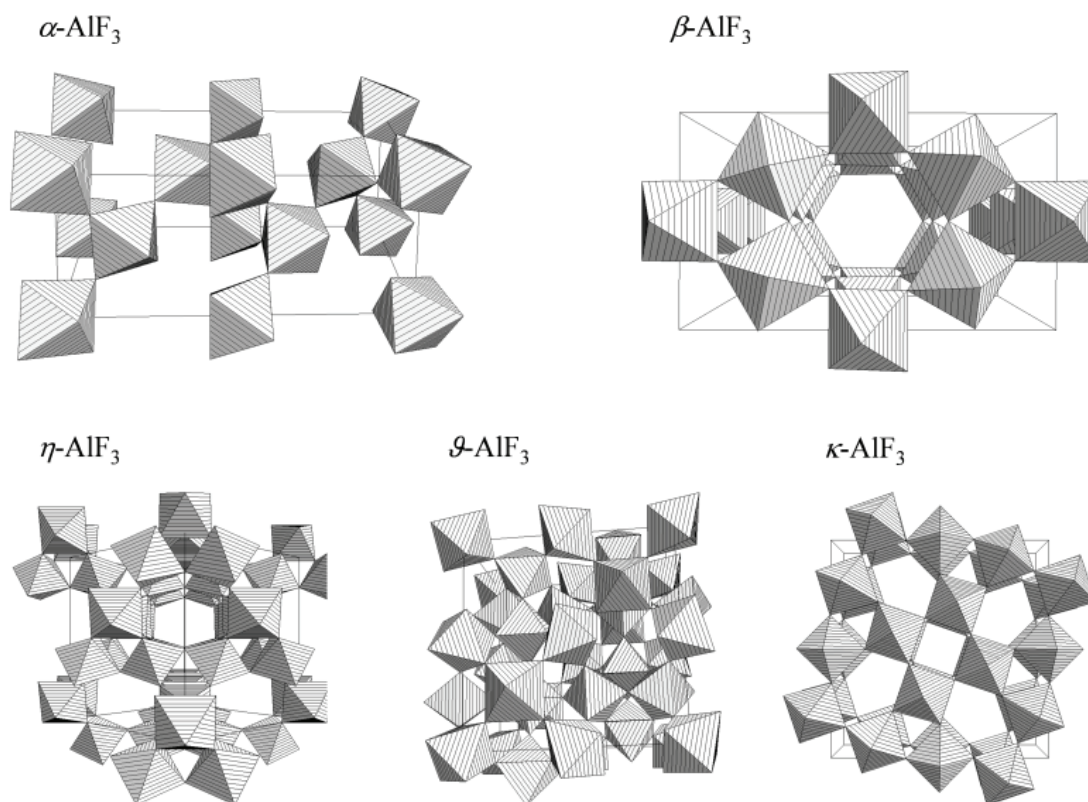
Obwohl sich diese Arbeit zu großen Teilen mit der Synthese und der lokalen Struktur amorpher Verbindungen befasst, ist eine Übersicht über die Strukturen der chemisch verwandten kristallinen Verbindungen hilfreich. In den kristallinen Verbindungen tauchen Strukturelemente auf, die sich zum Teil auch in den amorphen Phasen wiederfinden. In diesem Abschnitt wird außerdem ein Überblick über das Sol-Gel Verfahren gegeben, sowie die Phasentransformationen zu den verschiedenen Aluminiumoxidmodifikationen beschrieben. Weiterhin wird eine kurze Übersicht über Keramiken und die Grundlagen der zur Charakterisierung der Festkörper verwendeten Methoden gegeben.

### 2.2 Kristallstrukturen

#### 2.2.1 Strukturen bekannter Aluminiumfluoride

Fast alle bekannten Aluminiumfluoride und Fluoroaluminat sind aus  $\text{AlF}_6$ -Oktaedern als grundlegender Struktureinheit aufgebaut. Wegen der unterschiedlichen Verknüpfungsmöglichkeiten zwischen diesen Oktaedern gibt es eine Vielzahl möglicher Strukturen. Isolierte Oktaeder treten bei den Hexafluoroaluminaten der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{M}_3\text{AlF}_6$  ( ${}^0[\text{AlF}_{6/1}]^{3-}$ ) auf. Hier werden die  $\text{AlF}_6$ -Baueinheiten über die Kationen  $\text{M}^+$  miteinander verknüpft. Die Eckenverknüpfung der Oktaeder über Fluoratome führt zu Ketten oder Bändern. Ein solches Band kann als  ${}^1_\infty[\text{AlF}_{2/2}\text{F}_{4/1}]^{2-}$  mit der Summenformel  $\text{AlF}_5^{2-}$  formuliert werden. Dieses Strukturelement findet sich z. B. in den Pentafluoroaluminaten  $\text{SrAlF}_5$  oder  $\text{BaAlF}_5$  [32]. Sind die  $\text{AlF}_6$ -Oktaeder über mehrere Ecken miteinander verknüpft, bildet sich eine zweidimensionale Schicht  ${}^2_\infty[\text{AlF}_{4/2}\text{F}_{2/1}]^-$  mit der Summenformel  $\text{AlF}_4^-$ . Dieses polymere Anion findet sich z. B. in  $\alpha\text{-NH}_4\text{AlF}_4$  [33]. In den Tetrafluoroaluminaten  $\beta\text{-NH}_4\text{AlF}_4$  oder  $\beta\text{-CsAlF}_4$  sind die Oktaeder wie in tetragonalen Wolframbronzen (TTB) verknüpft [34, 35]. Aber auch andere, kompliziertere Arten der Verknüpfung sind möglich (z. B. in  $\alpha\text{-CsAlF}_4$ ,  $\gamma\text{-CsAlF}_4$  oder Chiolith ( $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ ) [34, 36, 37, 38]). Werden die  $\text{AlF}_6$ -Oktaeder in alle drei Raumrichtungen miteinander verknüpft, resultiert eine Netzwerkstruktur  ${}^3_\infty[\text{AlF}_{6/2}]^{\pm 0}$

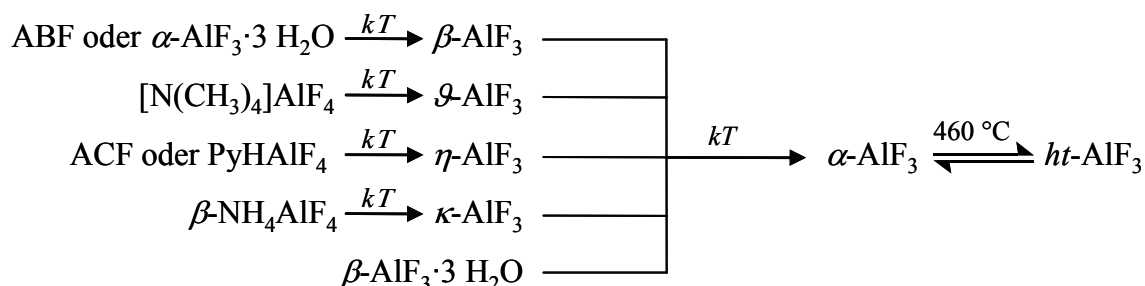
mit der Summenformel des Aluminiumfluorids  $\text{AlF}_3$ . Vom Aluminiumfluorid sind fünf bei Raumtemperatur (meta)stabile Phasen bekannt. Diese Modifikationen unterscheiden sich lediglich in der Art der Verknüpfung der  $\text{AlF}_6$ -Oktaeder (Abbildung 2-1). Die thermodynamisch stabile Modifikation ist  $\alpha\text{-AlF}_3$  und kristallisiert in der  $\text{VF}_3$ -Struktur [39]. Bei etwa  $460^\circ\text{C}$  findet eine reversible Phasentransformation zum kubischen  $ht\text{-AlF}_3$  statt [40, 41]. Alle weiteren Modifikationen des Aluminiumfluorids sind metastabil (Abbildung 2-1). Die kristallographischen Daten der Aluminiumfluoride sind in Tabelle A-1 zusammengefasst. Die metastabilen  $\text{AlF}_3$ -Phasen sind durch Hydrothermalsynthesen oder durch die thermische Zersetzung geeigneter Fluoroaluminat e zugänglich (Abbildung 2-2). Einen Überblick über die Herstellung und die spektroskopische Charakterisierung dieser Phasen geben König et. al [42].



**Abbildung 2-1:** Kristallstrukturen von  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\eta$ -,  $\theta$ - und  $\kappa$ - $\text{AlF}_3$  in Polyederdarstellung. In der Mitte der Oktaeder befinden sich Aluminiumionen, auf den Ecken Fluoridionen. Gezeigt ist jeweils die Elementarzelle.

$\beta\text{-AlF}_3$  kristallisiert in der Struktur der hexagonalen Wolframbronze (HTB) [43] und zeigt die typische Kanalstruktur. Außer durch die thermische Zersetzung von  $\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ist es noch durch die Zersetzung von  $\alpha\text{-NH}_4\text{AlF}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  oder Aluminiumbromofluorid (ABF) zugänglich [44]. Die Kristallstruktur von  $\eta\text{-AlF}_3$  ist isotyp zur Pyrochlorstruktur der

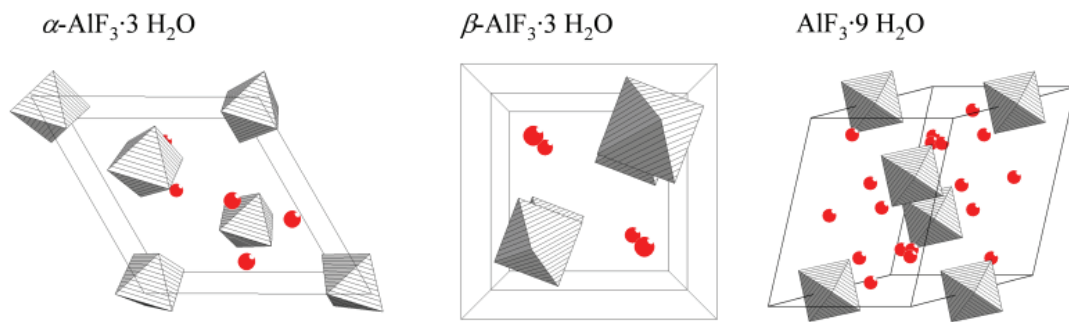
Hydroxidfluoride der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Al}(\text{F}, \text{OH})_3 \cdot z \text{H}_2\text{O}$  [35, 45]. Auch in dieser Struktur treten hexagonale Kanäle auf (Abbildung 2-1). Die Herstellung von  $\eta\text{-AlF}_3$  gelingt nur durch den thermischen Abbau von  $\text{PyHAlF}_4$ , Aluminiumchlorofluorid (ACF) oder  $[\text{AlF}_2\text{Py}_4]^+ \text{Cl}^-$  [35, 42, 44].



**Abbildung 2-2:** Mögliche Synthesewege zu den verschiedenen  $\text{AlF}_3$ -Phasen.

Die Kristallstruktur von  $\vartheta\text{-AlF}_3$  fällt vergleichsweise ungewöhnlich aus und kann von der Chiolith-Struktur ( $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ ) abgeleitet werden [46]. Die Synthese gelingt durch den thermischen Abbau von Tetrafluoroaluminaten mit großen organischen Kationen wie z. B.  $[\text{N}(\text{Me})_4]\text{AlF}_4$ . Die Kristallstruktur von  $\kappa\text{-AlF}_3$  ist isotyp zur Struktur der tetragonalen Wolframbronze mit tri-, tetra- und pentagonalen Kanälen. Diese Modifikation ist bisher nur durch die thermische Zersetzung von  $\beta\text{-NH}_4\text{AlF}_4$  zugänglich.

Neben den reinen Aluminiumfluoriden, bei denen das Aluminiumkation nur von Fluoridionen umgeben ist, existieren auch noch Verbindungen, die zusätzlich Sauerstoff-Spezies (als  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  oder  $\text{H}_2\text{O}$ ) in der ersten Koordinationssphäre des Aluminiums besitzen. Zu diesen Verbindungen gehören die Aluminiumfluorid-Hydrate ( $\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlF}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ), die Aluminiumhydroxidfluoride ( $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}$ ) und die Aluminiumoxidfluoride  $\text{AlFO}$ . In allen Verbindungen ist Aluminium oktaedrisch von F/O umgeben. Die Kristallstrukturen von  $\text{AlF}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  und  $\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  zeigen das Vorhandensein isolierter  ${}^0[\text{AlF}_{3/1}(\text{H}_2\text{O})_{3/1}]$ -Oktaeder [47]. Die Wassermoleküle und Fluoridionen sind in ein Wasserstoffbrückennetzwerk einbezogen. Im in der Natur als Rosenbergit vorkommenden  $\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  bilden die  ${}^1_\infty[\text{AlF}_{2/1}\text{F}_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_{2/1}]$ -Oktaeder über Fluoridionen verknüpfte Ketten. Auch im  $\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  kommt es zur Ausbildung eines Wasserstoffbrückennetzwerkes. Die Kristallstrukturen der Aluminiumfluorid-Hydrate sind in Abbildung 2-3 gezeigt, die kristallographischen Daten sind in Tabelle A-2 zusammengefasst.

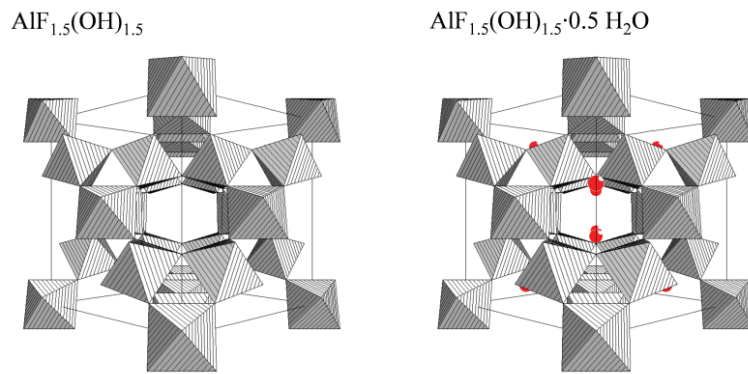


**Abbildung 2-3:** Kristallstrukturen der Aluminiumfluorid-Hydrate. Hervorgehoben sind die  $\text{Al}(\text{F}/\text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaeder. Gezeigt sind jeweils die Elementarzellen, bei  $\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  die doppelte Elementarzelle. Die roten Markierungen kennzeichnen  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle im Kristallgitter, die Protonen sind zur Vereinfachung weggelassen.

Die Herstellung dieser Phasen gelingt nasschemisch,  $\text{AlF}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert aus einer gekühlten, mit Aluminiummetall versetzten, wässrigen Fluorwasserstoffsäurelösung in Form eines weißen Pulvers aus [48].  $\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert aus einer gekühlten Lösung von basischem Aluminiumacetat in wässriger Fluorwasserstoffsäure [47]. Die Phasenumwandlung zu  $\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  erfolgt durch das Stehenlassen in wässriger Fluorwasserstoffsäure bei Raumtemperatur [47].

Werden anstelle der Wassermoleküle OH-Gruppen in das Oktaeder eingebaut, gelangt man zur Verbindungsklasse der Aluminiumhydroxidfluoride  $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}$ . Sie kristallisieren in der kubischen Pyrochlorstruktur und sind aus  $\text{Al}(\text{F}/\text{OH})_6$ -Oktaedern aufgebaut, die ein dreidimensionales Netzwerk bilden ( ${}^3_\infty[\text{Al}(\text{F}/\text{OH})_{6/2}]$ ). Die Positionen der Fluorid- und Hydroxidionen auf den Ecken der Oktaeder sind statistisch verteilt. Die Eckenverknüpfung der Oktaeder führt zu einer Kanalstruktur, die durch eingelagerte kleine Moleküle ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ) stabilisiert werden kann (Abbildung 2-4) [45, 49, 50]. Die Bildung wasserhaltiger Aluminiumhydroxidfluoride ( $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x} \cdot z \text{H}_2\text{O}$ ) ist auf solche Einlagerungen in die Kanäle zurückzuführen. In Tabelle A-3 sind die kristallographischen Daten der Aluminiumhydroxidfluoride zusammengefasst. Synthetisiert werden können die kristallinen Aluminiumhydroxidfluoride auf vielfältige Weise, z. B. durch Ausfällung aus wässrigen Aluminiumfluorosulfat-Lösungen [51] oder Lösungen aus Natriumfluorid und Aluminiumperchlorat [52], durch Hydrothermalsynthese aus  $\text{AlF}_3$  und  $\text{Al}(\text{OH})_3$  [53, 54, 55] oder durch thermische Behandlung von  $\text{AlF}_2(\text{O}^t\text{Bu})$  [56],  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 \cdot z \text{H}_2\text{O}$  [57] oder  $\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  [58].

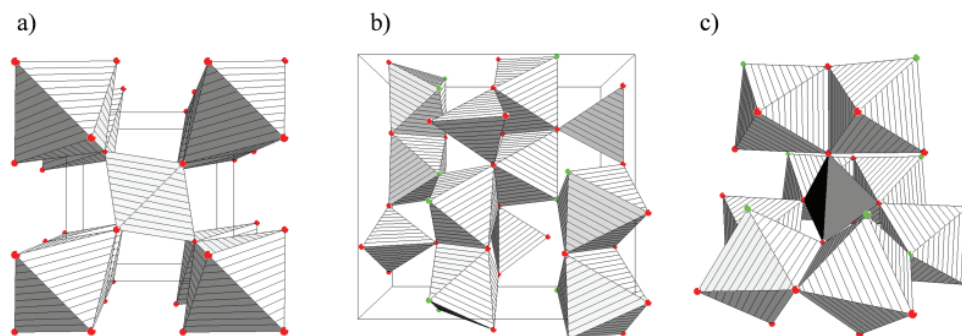




**Abbildung 2-4:** Kristallstrukturen der Aluminiumhydroxidfluoride mit und ohne eingelagerte Wassermoleküle. Hervorgehoben sind die  $\text{Al}(\text{F}/\text{OH})_6$ -Oktaeder, gezeigt sind jeweils die Elementarzellen. Die roten Markierungen kennzeichnen  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle im Kristallgitter, die Protonen sind zur Vereinfachung weggelassen.

Das Trocknen der wasserhaltigen Aluminiumhydroxidfluoride führt wegen des Wegfalls der stabilisierenden Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen) der eingelagerten Moleküle zu einer Verkleinerung der Elementarzelle (siehe Tabelle A-3) [45, 50]. Wenn auch OH-Gruppen der  $\text{Al}(\text{F}/\text{OH})_6$ -Oktaeder kondensieren (ab etwa  $400^\circ\text{C}$ ), bricht die Pyrochlorstruktur zusammen und es bilden sich Aluminiumoxide und Aluminiumfluorid [30, 50].

In den Aluminiumoxidfluoriden AlFO wird das Aluminiumkation von Fluorid- und Oxidionen ( $\text{O}^{2-}$ ) umgeben [59, 60]. Auch in diesen Verbindungen ist das Oktaeder die bestimmende Struktureinheit. Bei der Besetzung der Positionen der Fluorid- und Oxidionen kommt es zu einer statistischen Verteilung. In Abbildung 2-5 sind die Kristallstrukturen gezeigt, in Tabelle A-4 sind die kristallographischen Daten zusammengefasst.



**Abbildung 2-5:** Kristallstrukturen von (a) AlFO in Rutilstruktur [59] und (b) orthorhombischem AlFO [60] in Polyederdarstellung. Die Verknüpfung des  $\text{Al}(\text{F}/\text{O})_4$ -Tetraeders der orthorhombischen Modifikation ist in (c) gezeigt. In den Mitten der Polyeder befinden sich Aluminiumkationen, die grünen Markierungen stehen für Fluorid-, die roten Markierungen stehen für statistisch verteilte F/O-Ionen.



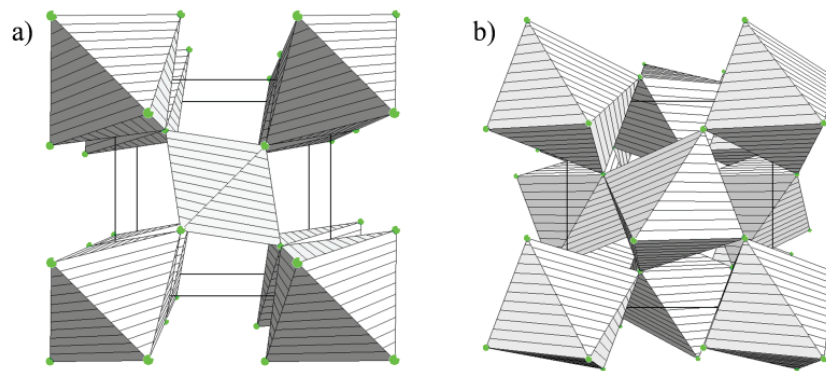
Im AlFO in Rutilstruktur (Abbildung 2-5, a) bilden die  ${}^3_{\infty}[\text{Al}(\text{F/O})_{6/3}]$ -Baueinheiten kantenverknüpfte Kettenstrukturen. Das orthorhombische Aluminiumoxidfluorid nimmt strukturell eine Sonderstellung ein. Neben kantenverknüpften Zickzack-Kettenstrukturen aus  ${}^3_{\infty}[\text{AlF}_{2/2}(\text{F/O})_{4/3}]$ -Oktaedern, befinden sich auch voneinander isolierte  ${}^3_{\infty}[\text{Al}(\text{F/O})_{4/3}]$ -Tetraeder in der Struktur (Abbildung 2-5, b und c). Jedes F/O-Ion der Oktaeder ist eine Ecke eines Tetraeders, die übrigen zwei Eckenpositionen des Oktaeders werden von Fluoridionen besetzt, die die Zickzack-Ketten über Eckenverknüpfung miteinander verbinden. Die Synthese von Aluminiumoxidfluoriden ist schwierig, die kristallinen Verbindungen konnten bisher nur als „unerwünschte Nebenprodukte“ bei der Synthese von  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{InO}_4$  in  $\text{PbF}_2$ -Schmelzen [59] oder bei der Synthese von  $\text{SrAlF}_5$ -Einkristallen nach dem *Bridgman*-Verfahren [60] erhalten werden. Weitere Synthesemöglichkeiten für  $\text{AlF}_x\text{O}_y$  sind das direkte Fluorieren von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Freonen [61] oder  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  [62] und die Sputterdeposition von dünnen  $\text{AlF}_x\text{O}_y$ -Filmen aus einer  $\text{Ar/O}_2/\text{CF}_4$ -Atmosphäre [63]. Neben den genannten Methoden wurde im Rahmen dieser Arbeit eine weitere Syntheseroute für Aluminium(hydr)oxidfluoride gefunden (siehe Abschnitt 3.3) [64].

Neben diesen Verbindungen mit sechsfach durch F/O koordinierten Al-Atomen (O steht für  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$  oder  $\text{O}^{2-}$ ) gibt es eine Reihe von Verbindungen, in denen das Aluminiumkation die Koordinationszahlen vier oder fünf besitzt. Um tetraedrische (Koordinationszahl 4,  $\text{AlF}_4^-$ ) oder trigonal-bipyramidale (Koordinationszahl 5,  $\text{AlF}_5^{2-}$ ) Strukturen bilden zu können, sind große Kationen nötig, die die Ausbildung von Ketten- oder Schichtstrukturen verhindern. So wird bei der Reaktion von  $\text{PyHAlF}_4$  mit Tetramethylammoniumchlorid das Salz  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{AlF}_4$  gebildet, in dem das Fluoroaluminat-Anion tetraedrisch vorliegt [65, 66]. Wird dieses Salz mit „nacktem Fluorid“  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$  umgesetzt, bildet sich ein Pentafluoroaluminat  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{AlF}_5$  mit trigonal-bipyramidaler Struktur [67].

## 2.2.2 Strukturen bekannter Magnesiumfluoride

Die grundlegende Struktureinheit bei den Magnesiumfluoriden und Fluoromagnesaten ist das Oktaeder. So bilden die  ${}^2_{\infty}[\text{MgF}_{2/1}\text{F}_{4/2}]$ -Oktaeder im Diammoniumtetrafluoromagnesat  $(\text{NH}_4)_2\text{MgF}_4$  oder im Dirubidiumtetrafluoromagnesat  $\text{Rb}_2\text{MgF}_4$  Schichtstrukturen aus [68, 69]. Die Rubidium-, Kalium- oder Natriumtrifluoromagnesate ( $\text{M}^{\text{I}}\text{MgF}_3$ ) bilden dreidimensionale Netzwerke aus  ${}^3_{\infty}[\text{MgF}_{6/2}]$ -Oktaedern [70, 71]. Strukturen mit isolierten

${}^3_{\infty}[\text{MgF}_{6/1}]$ -Oktaedern sind nicht bekannt. Vom Magnesiumfluorid ist nur eine bei Raumtemperatur stabile Phase bekannt (Abbildung 2-6, a). Diese Phase kristallisiert in der Rutilstruktur und ist durch über Ecken miteinander verbundene, kantenverknüpfte Bänder aufgebaut ( ${}^3_{\infty}[\text{MgF}_{6/3}]$ ) [72]. An weiteren Magnesiumfluoridstrukturen sind nur noch Hochdruckmodifikationen bekannt (Abbildung 2-6, b) [72]. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle A-5 zusammengefasst.



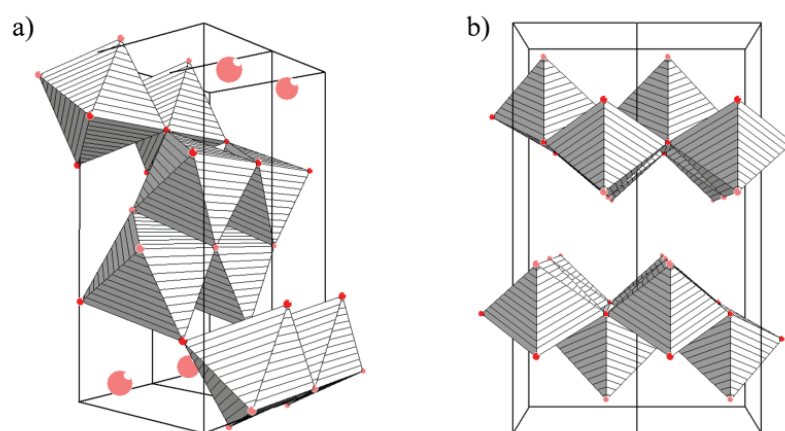
**Abbildung 2-6:** Kristallstrukturen von (a)  $\text{MgF}_2$  in Rutilstruktur und (b) *high pressure*- $\text{MgF}_2$  (exemplarisch ist die Struktur bei 33000 MPa gezeigt) in Polyederdarstellung. In den Mitten der Oktaeder befinden sich die Magnesiumionen, die grünen Markierungen stehen für Fluoridionen.

Anders als bei den Aluminiumverbindungen sind nur zwei kristalline Magnesiumhydroxidfluoride bekannt. Crane und Ehlers berichteten von der Bildung einer  $\text{MgF}(\text{OH})$ -Phase im System  $\text{MgF}_2\text{-MgO-H}_2\text{O}$  durch Substitution von Fluorid- durch Hydroxidionen bei hohen Drücken und Temperaturen [73]. Booster et al. fanden ein Magnesiumhydroxidfluorid der Zusammensetzung  $\text{MgF}_{1.89}(\text{OH})_{0.11}$  bei der Analyse von Prozesswasser einer Zinkfabrik [74]. Obwohl beide Verbindungen Reflexe bei der Röntgenbeugung (XRD) zeigen, konnten die Kristallstrukturen der Verbindungen nicht ermittelt werden. Die von Booster et al. ermittelten Zellparameter, die stattfindende partielle Hydrolyse der Mg-F-Bindungen und die große Ähnlichkeit der Diffraktogramme von  $\text{MgF}_2$  und  $\text{MgF}_{1.89}(\text{OH})_{0.11}$  lassen vermuten, dass  $\text{MgF}_{1.89}(\text{OH})_{0.11}$  in der Rutilstruktur vorliegt.

Kristalline Magnesiumoxidfluoride  $\text{MgF}_x\text{O}_y$  sind bisher nicht bekannt, einzig aus partiell nanokristallinen Magnesiumhydroxidfluoriden  $\text{MgF}_x(\text{OH})_{2-x}$  sind  $\text{MgF}_x\text{O}_y$ -Phasen durch vorsichtiges Entwässern zugänglich [75, 76].

### 2.2.3 Kristallstrukturen der Aluminiumoxide und Aluminiumoxidhydroxide

Aluminiumoxidhydroxide  $\text{AlOOH}$  treten vor allem in zwei unterschiedlichen Modifikationen auf, als  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  (Böhmit) und als  $\alpha$ - $\text{AlOOH}$  (Diaspor) [77]. Beide Modifikationen sind Bestandteile des Minerals Bauxit. Böhmit ist durch vorsichtiges Entwässern der Aluminiumhydroxide Gibbsit und Bayerit unter quasi-isobaren Bedingungen zugänglich. Strukturell sind beide Modifikationen aus kantenverknüpften  $\text{Al}(\text{O}/\text{OH})_6$ -Oktaedern aufgebaut. Beim Diaspor werden die so gebildeten Schichten über Oktaederecken zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft (Abbildung 2-7, a). Im Böhmit wird eine Schichtstruktur ausgebildet (Abbildung 2-7, b).

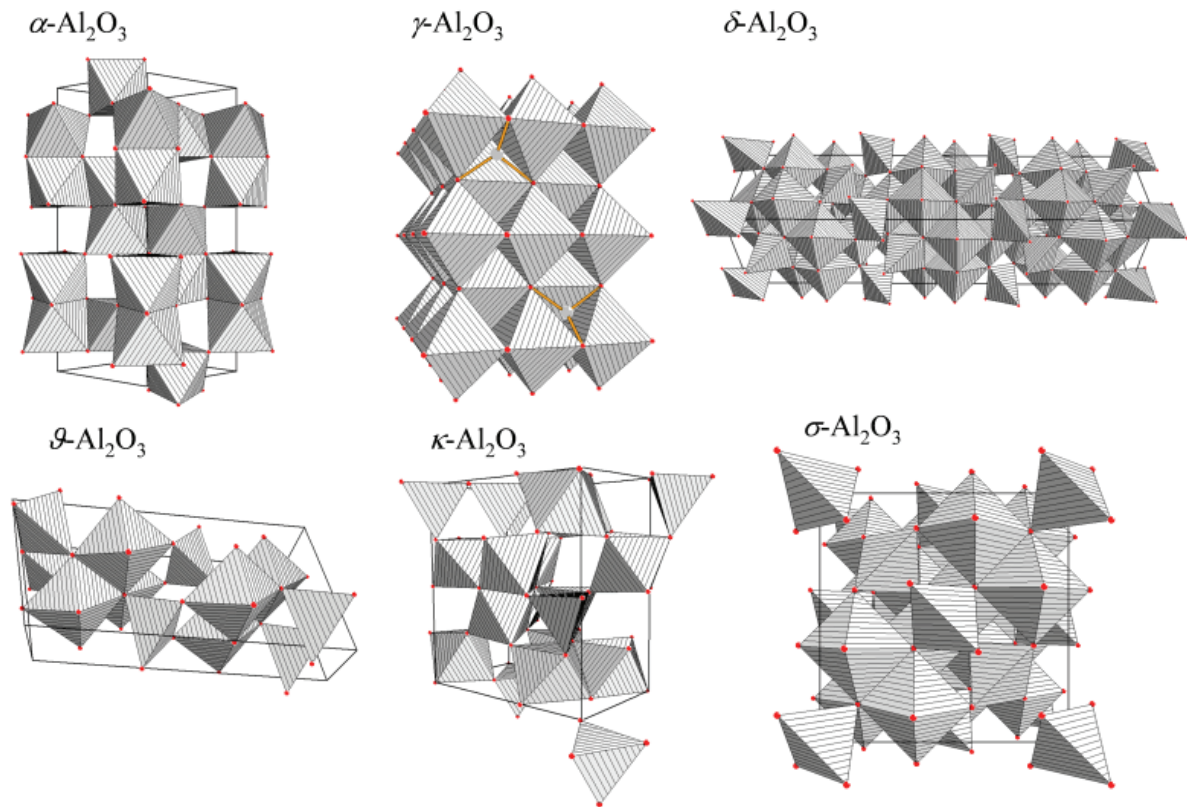


**Abbildung 2-7:** Kristallstrukturen von (a) Diaspor ( $\alpha$ - $\text{AlOOH}$ ) und (b) Böhmit ( $\gamma$ - $\text{AlOOH}$ ) in Polyederdarstellung. In den Mitten der Oktaeder befinden sich die Aluminiumionen, die roten Markierungen stehen für Oxidionen, die hellroten Markierungen stehen für Hydroxidionen.

Die kristallographischen Daten der Aluminiumoxidhydroxide sind in Tabelle A-6 zusammengefasst.

Vom Aluminiumoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  existieren mehrere Modifikationen, die thermodynamisch stabile ist  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Daneben gibt es unter anderem noch die metastabilen  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\theta$ -,  $\kappa$ - und  $\sigma$ -Formen (Übergangsoxide). Eine Übersicht der Kristallstrukturen wird in Abbildung 2-8 gegeben, die kristallographischen Daten sind in Tabelle A-7 zusammengefasst. Korund ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) stellt das Endprodukt des thermischen Abbaus aller Aluminiumhydroxide und -oxidhydroxide dar. Strukturell ist Korund aus einer hexagonal-dichtesten Packung von Oxidionen aufgebaut. In zwei Dritteln der gebildeten Oktaederlücken befinden sich die Aluminiumionen. Jedes Aluminiumion ist dabei von sechs Oxidionen und jedes Oxidion von vier Aluminiumionen

umgeben. Die  $\text{AlO}_6$ -Oktaeder sind im dreidimensionalen Netzwerk ecken-, flächen- und kantenverknüpft.

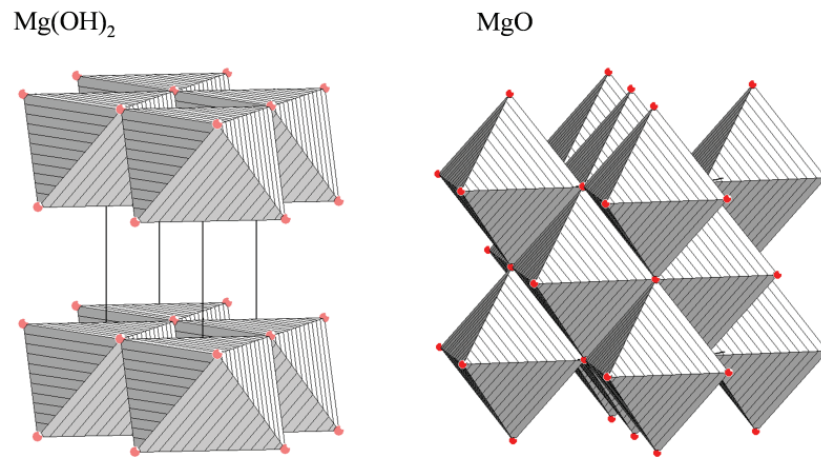


**Abbildung 2-8:** Kristallstrukturen von  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\theta$ -,  $\kappa$ - und  $\sigma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Polyederdarstellung. In den Mitten der Oktaeder befinden sich Aluminiumionen, auf den Ecken Oxidionen (rote Markierungen). Gezeigt ist jeweils die Elementarzelle. Im  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sind die  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder durch Bindungen hervorgehoben und nicht als Polyeder gezeigt.

Alle anderen Aluminiumoxidmodifikationen unterscheiden sich vom  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  dadurch, dass die Oxidionen in einer kubisch-dichtesten Packung vorliegen. Die Aluminiumionen verteilen sich in verschiedener Weise auf die Oktaeder- und Tetraederlücken. Die Struktur des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  leitet sich vom Spinell ab (siehe Abschnitt 2.2.5), wobei die Aluminiumionen sowohl die Oktaeder- als auch zwei Drittel der Tetraederlücken besetzen. Die Struktur von  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  kann als Überstruktur von drei Elementarzellen des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  aufgefasst werden.  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\sigma\text{-Al}_2\text{O}_3$  besitzen ebenfalls eine Defektspinellstruktur.  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist isostrukturell zu  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  und die Aluminiumionen besetzen vorzugsweise die Tetraederlücken der Defektspinellstruktur.

## 2.2.4 Kristallstrukturen von Magnesiumhydroxid und Magnesiumoxid

Sowohl vom Magnesiumhydroxid als auch von Magnesiumoxid existiert nur eine Modifikation. Magnesiumoxidhydroxide sind nicht bekannt. Magnesiumhydroxid kommt in der Natur als Brucit vor und kristallisiert in der  $\text{CdI}_2$ -Struktur (Abbildung 2-9).



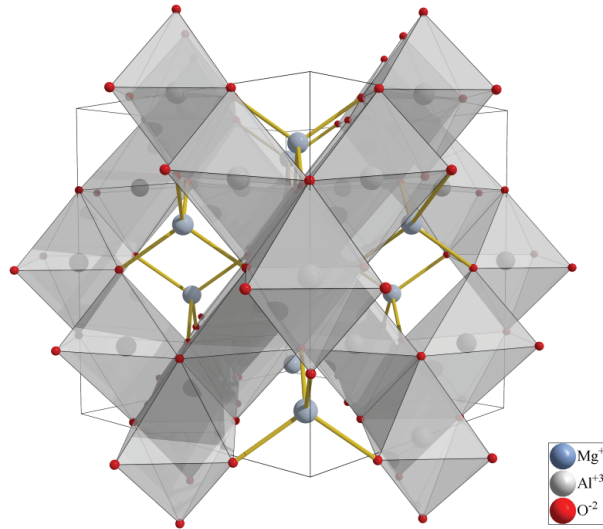
**Abbildung 2-9:** Kristallstrukturen von Magnesiumhydroxid  $\text{Mg(OH)}_2$  und Magnesiumoxid  $\text{MgO}$  in Polyederdarstellung. In den Mitten der Oktaeder befinden sich Magnesiumionen, auf den Ecken Hydroxid- (hellrote Markierungen) bzw. Oxidionen (rote Markierungen). Gezeigt ist jeweils die Elementarzelle.

Die  $\text{Mg(OH)}_6$ -Oktaeder sind kantenverknüpft und bilden eine Schichtstruktur aus  $(\frac{2}{\infty}[\text{Mg(OH)}_{6/3}])$ . Wird Magnesiumhydroxid bei  $600^\circ\text{C}$  entwässert, bildet sich „kaustische Magnesia“, ein mit Wasser abbindendes Magnesiumoxid mit großer Oberfläche. Wird Magnesiumhydroxid bei  $1700^\circ\text{C}$  entwässert, bildet sich Periklas („Sintermagnesia“), welches nicht mehr reaktiv ist und als Magnesiumoxid-Keramik Verwendung findet. Periklas kristallisiert in der  $\text{NaCl}$ -Struktur (Abbildung 2-9). Das dreidimensionale Netzwerk wird durch allseits kantenverknüpfte  $\text{MgO}_6$ -Oktaeder gebildet  $(\frac{3}{\infty}[\text{MgO}_{6/6}])$ . Die kristallographischen Daten sind in Tabelle A-8 zusammengefasst.

## 2.2.5 Kristallstruktur von Spinell

In der Spinellstruktur liegen eine Reihe von Verbindungen des Typs  $\text{AB}_2\text{X}_4$  vor. A und B sind dabei Metallkationen, die häufig, aber nicht zwingend, zwei- und dreiwertig sind. X kann dabei für Chalkogene, Halogene oder Pseudohalogene stehen. Ob sich ein Spinell bildet, hängt sowohl von den Verhältnissen der Ionenradien von A, B und X, als auch von den Ladungen der Metallkationen ab, die summiert die Ladungen der vier Anionen ausgleichen

müssen. Namensgeber dieses Strukturtyps ist die Verbindung Spinell  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Strukturell liegt dem Spinell eine kubisch-dichteste Packung von Oxidionen zugrunde, in der 1/8 aller Tetraederlücken durch Magnesiumionen und die Hälfte aller Oktaederlücken durch Aluminiumionen besetzt sind (Abbildung 2-10).



**Abbildung 2-10:** Kristallstruktur von Spinell  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Gezeigt ist die Elementarzelle. Die  $\text{MgO}_4$ -Tetraeder sind durch Bindungen gekennzeichnet.

Außer den „idealen“ Spinellen  $\text{A}(\text{B}_2)\text{O}_4$ , bei denen die Kationen A in Tetraeder- und die Kationen B in Oktaederlücken sitzen, gibt es auch die „inverse“ Spinellstruktur  $\text{B}(\text{AB})\text{O}_4$ . Bei dieser Struktur besetzen die Kationen A oktaedrische- und die Hälfte der Kationen B tetraedrische Plätze. Den Übergangsbereich zwischen der „idealen“ und der „inversen“ Spinellstruktur nehmen die „ungeordneten“ Spinelle ein. Hier sind die Metallkationen statistisch auf die Tetraeder- und Oktaederlücken verteilt. Auch  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  tritt häufig als „ungeordneter“ Spinell auf. Diese Umordnung der Kationen kann z. B. thermisch [78] oder mechanochemisch [79] erfolgen. Die letzte Spinellmodifikation ist die „defekte“ Spinellstruktur. In Verbindungen dieses Typs sind einige der normalerweise besetzten Tetraeder- und Oktaederlücken leer. Das in Abschnitt 2.2.3 erwähnte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist ein Beispiel einer solchen Defektspinellstruktur ( $\text{Al}_{2/3}\square_{1/3}\text{Al}_2\text{O}_4 = \text{Al}_{8/3}\square_{1/3}\text{O}_4 = 4/3 \text{Al}_2\text{O}_3$ ). Die kristallographischen Daten von  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  sind in Tabelle A-9 zusammengefasst.

## 2.3 Das Sol-Gel Verfahren

Die Sol-Gel Synthese stellt ein vielseitiges und trotzdem einfaches Synthesekonzept der anorganischen Festkörperchemie dar. Die Variation der Syntheseparameter (z. B. Lösungsmittel, Synthesetemperatur, Konzentration, Trocknungsbedingungen) ermöglicht ein gezieltes Einstellen der Eigenschaften der erhaltenen Feststoffe. So gelingt es relativ einfach, Feststoffe herzustellen, deren Partikelgrößen im Nanometerbereich liegen und/oder deren spezifische Oberflächen bis zu  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  betragen. Ebenso ist es sehr einfach möglich, gemischte oder dotierte Verbindungen herzustellen. Wegen dieser Voraussetzungen ist das Sol-Gel Verfahren eine interessante Syntheseroute für die Herstellung von Katalysatoren oder Ausgangspulvern für Keramiken, deren „klassische“ Synthese hohe Temperaturen erfordern würde.

### 2.3.1 Oxidische Sol-Gel Synthese

Die Sol-Gel Synthese ist eine seit vielen Jahrzehnten untersuchte und angewandte Methode zur Herstellung von Metalloxiden. Bereits 1846 wurde die erste, eher zufällige Sol-Gel Synthese für die Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit Alkoholen und anschließender Einwirkung von Luftfeuchtigkeit von Ebelmen beschrieben [80]. Allerdings erkannte niemand das Potenzial dieser Reaktion und es dauerte fast 100 Jahre, bis weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet vorgenommen wurden. Der Durchbruch dieses Synthesekonzeptes kam mit der Herstellung pulverförmiger Feststoffe für die Herstellung keramischer Werkstoffe (z. B.  $\text{BaTiO}_3$  [81] oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [82, 83]). Seitdem hat es eine kontinuierliche Steigerung der möglichen Anwendungsgebiete für die Sol-Gel Synthese gegeben.

Der „Ausgangsstoff“ der Sol-Gel Synthese ist das Sol. Dabei handelt es sich um eine kolloidale Lösung von Partikeln in einer Flüssigkeit. Die Wechselwirkungen der Partikel untereinander sind sehr klein, sodass es zu keiner Agglomeration zu größeren Partikeln kommt. Die Partikelgrößen in Solen liegen in einem Bereich von wenigen Nanometern, weswegen keine *Rayleigh*-Streuung auftritt. Als Precursoren für Sol-Gel Synthesen werden häufig Metallalkoxide eingesetzt, die in Alkoholen in Lösung gebracht werden. Anschließend werden durch die Zugabe von Wasser Hydrolyse- und Kondensationsprozesse eingeleitet und es bildet sich ein Sol. Um zu einem Gel zu gelangen, müssen die Wechselwirkungen der Partikel untereinander vergrößert werden. Dies kann durch Verdampfen des Lösungsmittels (Annähern der Partikel führt zu einem „Umkippen“ des Sternpotenzials und somit zu einer



Anziehung), Ändern des pH-Wertes oder durch Alterungsprozesse des Sols (langsameres Partikelwachstum) erreicht werden [84]. Die Gelbildung selbst beschreibt die dreidimensionale Vernetzung der Partikel untereinander. Dabei steigt die Viskosität der Lösung allmählich an und endet mit der Ausbildung eines festen Gels. Gele selbst sind zweiphasige, mechanisch wenig stabile Systeme, die aus einem dreidimensionalen, anorganischen Netzwerk bestehen, dessen Hohlräume mit einer flüssigen oder gasförmigen Phase gefüllt sind. Je nach Füllung wird zwischen Alkogelen (Alkohol) und Hydrogelen (Wasser) unterschieden. Wird das Lösungsmittel aus einem Gel durch Trocknung entfernt, bilden sich meist röntgenamorphe Aero- oder Xerogele. Als Aerogele werden dabei Festkörper bezeichnet, in denen die Netzwerkstruktur des feuchten Gels im Wesentlichen erhalten bleibt und die mit Luft gefüllt sind. Erreicht werden kann dies durch schonendes Trocknen, z. B. Gefriertrocknen. Treten bei der Trocknung größere strukturelle Änderungen der Netzwerkstruktur auf (sichtbar durch Volumenabnahme), spricht man von Xerogelen [84, 85]. Die getrockneten Feststoffe besitzen in Bezug auf ihre Partikelgrößen und Netzwerkstrukturen ähnliche Eigenschaften wie die zugrunde liegenden Gele.

Neben der oxidischen Sol-Gel Synthese wurden in den letzten Jahren auch Verfahren zur Herstellung von Metallnitriden [86, 87], Metallsulfiden [88], Metallseleniden [89] und Metallfluoriden entwickelt [23].

### 2.3.2 Fluoridische Sol-Gel Synthese

Eine Methode zur Herstellung von Metallfluoriden mit großen Oberflächen war bis vor etwa 20 Jahren nicht bekannt. Wegen der großen Gitterenergien der Metallfluoride bilden sich bei Fällungsreaktionen bevorzugt kristalline Festkörper aus. Aus diesem Grund wurde nach Wegen gesucht, amorphe Metallfluoride für z. B. optische Anwendungen (ZBLA-Gläser, Metallfluoridbeschichtungen) herzustellen. Als geeignete Methode erwies sich dabei das Sol-Gel Verfahren. Die ersten Syntheseansätze benötigten ein „klassisch“ hergestelltes Metalloxid-Xerogel, das nach der Trocknung mit geeigneten Fluorierungsmitteln wie gasförmigem HF oder  $\text{NF}_3$  fluoriert wurde [90]. Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Metallfluoriden unter Beteiligung der Sol-Gel Synthese ist die TFA-Methode [91]. Hierbei werden, ausgehend von Metallalkoxiden oder -acetaten, im Rahmen einer Sol-Gel Synthese durch Zugabe von Trifluoressigsäure (TFA) die entsprechenden Trifluoracetate hergestellt (Gleichung I). Diese werden nach der Entfernung des Lösungsmittels in einem zweiten Schritt



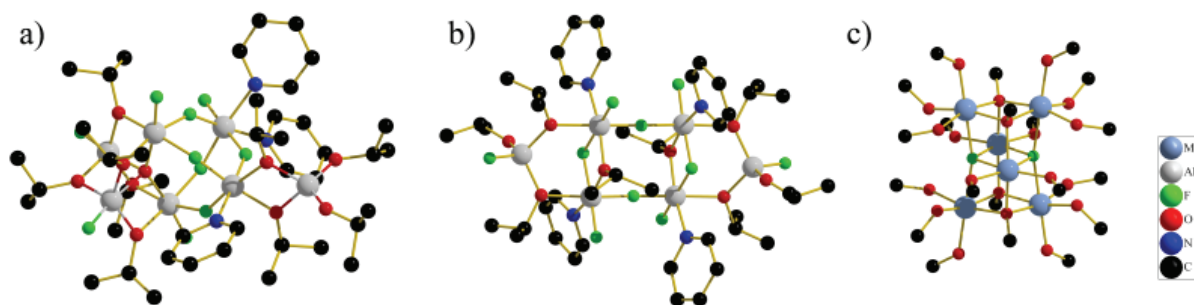
bei Temperaturen von 300–500°C calciniert. Dabei wird das Metalltrifluoracetat zersetzt und es bildet sich das Metallfluorid (Gleichung II) [92].



Beide Methoden sind jedoch keine direkten Sol-Gel Synthesen und benötigen einen nachgelagerten Syntheseschritt um Metallfluoride zu liefern. Ein erster Ansatz einer direkten Sol-Gel Synthese ohne nachgelagerte Fluorierung wurde 1990 von Melling et al. gefunden [93]. Bei diesen Synthesen kam  $BrF_3$  als Fluorierungs- und Lösungsmittel zum Einsatz. Es dauerte ein weiteres Jahrzehnt, bis 2003 von Kemnitz et al. ein neues, direktes Sol-Gel Synthesekonzept vorgestellt wurde [23]. Für diese fluorolytische Sol-Gel Synthese werden Metallalkoxide als Precursoren verwendet und meist in alkoholischen Lösungsmitteln gelöst. Als Fluorierungsmittel wird in organische Lösungsmittel einkondensierter Fluorwasserstoff verwendet. Bei dieser Reaktion kommt es zur Fluorolyse von Metallalkoxiden (Gleichung III-IV) und anschließender Vernetzung der Metallalkoxidfluoride (Gleichung V).



Diese Synthesemethode wurde im Laufe der Zeit auf viele Metalle übertragen [24]. Die auf diesem Wege erhältlichen (amorphen) Metallfluoride zeichnen sich durch sehr hohe spezifische Oberflächen und Teilchengrößen im Nanometerbereich aus. Der genaue Reaktionsablauf bei dieser Sol-Gel Fluorierung ist aktueller Gegenstand der Forschung [31]. Mehrfach gelang die Isolierung kristalliner Zwischenstufen, welche Einblicke in die Reaktionsmechanismen ermöglichen (Abbildung 2-11). So konnten Rüdiger et al. und Dimitrov et al. zeigen, dass bei der fluorolytischen Sol-Gel Synthese die Fluorierung der Metallalkoxide nicht in einem Schritt zum Endprodukt abläuft, sondern dass sich viele, unterschiedlich stark fluorierte Intermediate bilden [94, 95, 96]. Den NMR-spektroskopischen Nachweis für teilfluorierte Metallalkoxidfluoride liefern König et. al [97].

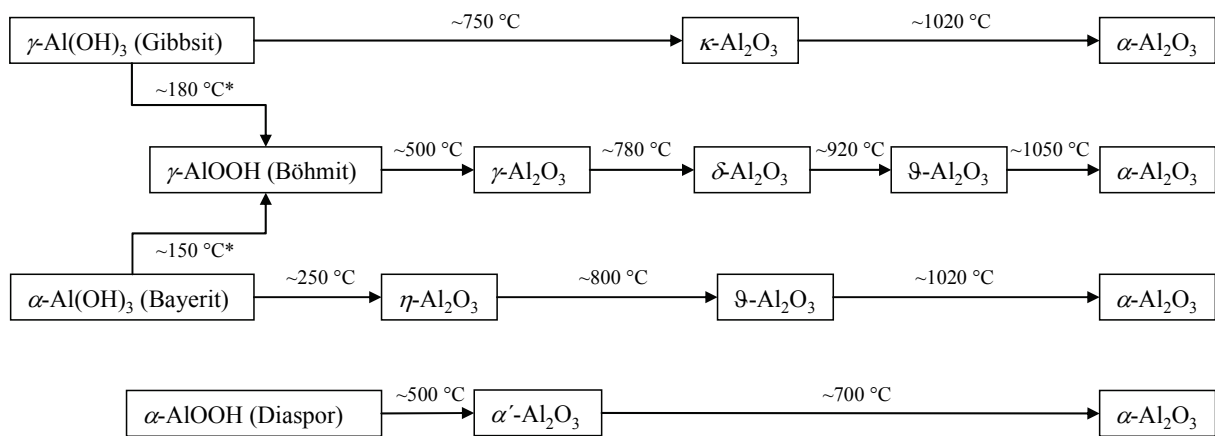


**Abbildung 2-11:** Molekülstrukturen im Kristall von (a)  $\text{Al}_7\text{F}_{10}(\mu_4\text{-O})(\text{O}^i\text{Pr})_9(\text{Py})_3$  [96], (b)  $\text{Al}_6\text{F}_{10}(\text{OiPr})_8(\text{Py})_4$  und (c)  $[\text{Mg}_6(\mu_4\text{-F})_2(\mu_3\text{-OMe})_4(\text{OMe})_4(\text{MeOH})_{12}]^{2+}$  [95]. Die Protonen und Solvatmoleküle sind zur Vereinfachung weggelassen. Im  $\text{Al}_7\text{F}_{10}(\mu_4\text{-O})(\text{O}^i\text{Pr})_9(\text{Py})_3$  (a) sind das vier- und das fünffach koordinierte Al durch zweifarbige Bindungen hervorgehoben.

Eine Besonderheit dieser fluorolytischen Sol-Gel Synthese ist ihre Variabilität bezüglich der Precursoren, des einsetzbaren Fluorierungsmittels aber auch bezüglich der Produkte. So ist es ohne Probleme möglich, anstelle der wasserfreien organischen HF-Lösungen wässrige Fluorwasserstofflösungen zu verwenden. Durch diesen einfachen Austausch des Fluorierungsmittels sind Metallhydroxidfluoride in einer einfachen Reaktion zugänglich [30]. Die fluorolytische Sol-Gel Synthese eignet sich aber nicht nur zur Herstellung binärer Metallfluoride oder -hydroxidfluoride, sondern auch zur Herstellung von dotierten Metallfluoriden für katalytische Anwendungen [25, 98] oder komplexen Fluoroaluminaten [99, 100]. Ebenso sind Beschichtungen von z. B. Gläsern, Metallen oder Polycarbonaten durch die Metallfluoridssole möglich [29].

## 2.4 Phasentransformation

Wie in den vorangegangenen Abschnitten erwähnt, können die Aluminiumoxide und -fluoride in verschiedenen Modifikationen vorliegen, sie sind polymorph. Alle metastabilen Modifikationen können durch thermische Behandlung irreversibel in die thermodynamisch stabile  $\alpha$ -Modifikation überführt werden (monotrope Phasenumwandlung). Als *Phasentransformation* wird die sprunghafte Änderung einer beliebigen Eigenschaft eines Stoffes bezeichnet. Zu diesen Eigenschaften zählen z. B. die Farbe, die Leitfähigkeit, der Aggregatzustand, das Volumen oder auch die Symmetrie [101]. In Abbildung 2-12 sind die Phasenbeziehungen der Aluminiumoxide gezeigt. Je nach vorliegender „Ausgangsphase“ und Temperatur sind andere Aluminiumoxidmodifikationen zugänglich.

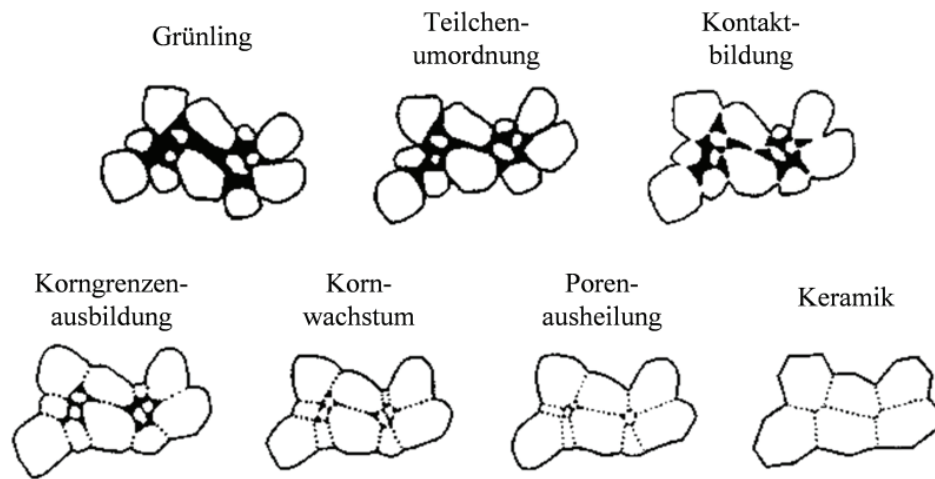


**Abbildung 2-12:** Phasenbeziehungen der Aluminiumhydroxide, –oxidhydroxide und –oxide nach Wefers und Misra [77]. Der Temperaturwert gibt den Beginn der Zersetzung bzw. den Beginn der Phasenumwandlung zur nächsten Modifikation an. (\*): Die Entwässerung der Aluminiumhydroxide muss in Q-Tiegeln durchgeführt werden.

Endpunkt der Phasentransformationen ist immer die thermodynamisch stabile Modifikation Korund, welche bei Temperaturen über 1000°C gebildet wird. Im Falle der Entwässerung von Diaspor wird bei etwa 500°C eine intermediäre  $\alpha'$ -Phase erhalten, die sowohl vierfach- als auch sechsfach sauerstoffkoordinierte Aluminiumionen enthält [102]. Weiteres Erhitzen dieser Phase führt dann ab einer Temperatur von etwa 700°C zu einer Umordnung, bei der die tetraedrisch koordinierten Aluminiumionen in Oktaederlücken wandern und so die Korundstruktur bilden. Die Temperaturen der Phasenumwandlungen sind aber nicht nur von der „Ausgangsphase“ abhängig, sondern auch von der Vorbehandlung der Proben. So kann die Phasentransformationstemperatur durch eine Verkleinerung der Partikelgrößen des Ausgangsmaterials durch z. B. Vermahlen [11, 14, 103], Ultraschallbehandlung [104, 105, 106] oder Sol-Gel Synthese [85, 107] abgesenkt werden. Einen großen Einfluss auf die Phasentransformationstemperatur hat auch die Verwendung von Zusatzstoffen (Additiven). In den letzten Jahren wurde die Wirksamkeit vieler Additive untersucht und Absenkungen der Phasentransformationstemperatur zu Korund um bis zu 200°C gefunden [5, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116]. Den größten Effekt auf die Temperaturabsenkung haben aber Metallfluoridzusätze. So konnte die Transformationstemperatur von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu Korund durch die Dotierung mit M<sup>I</sup>F, M<sup>II</sup>F<sub>2</sub> oder M<sup>III</sup>F<sub>3</sub> um bis zu 250°C gesenkt werden [15, 117, 118]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden weitere Untersuchungen zur Absenkung der Phasentransformationstemperatur durchgeführt. Dabei wurden die Auswirkungen der Partikelgröße, die Dotierung mit Zusatzstoffen sowie die Kombination beider Effekte untersucht [14, 30] (siehe Abschnitte 4.2 und 6.1).

## 2.5 Keramiken

Der Begriff *Keramik* bezeichnet ganz allgemein nichtmetallische anorganische Werkstoffe. Unter diesen Sammelbegriff fallen Werkstoffe von klassischen Töpferwaren und Porzellanen bis hin zu den modernen Hochleistungskeramiken. Hochleistungs- oder technische Keramiken werden aber im Gegensatz zu Gebrauchskeramiken aus hochreinen anorganischen, meist synthetischen Pulvern mit eng definierter chemischer Zusammensetzung und Teilchencharakteristik hergestellt. Es gibt eine Vielzahl unterschiedlicher Keramiken, die nach ihrer chemischen Zusammensetzung in drei unterschiedliche Gruppen eingeteilt werden können. Die Silikatkeramik ist die älteste der drei Gruppen. Wesentliche Bestandteile dieser Werkstoffe sind Ton oder Kaolin. Zu den Silikatkeramiken gehört z. B. Porzellan. Wegen der relativ geringen Sintertemperaturen und der guten Verfügbarkeit der Rohstoffe sind die Silikatkeramiken sehr kostengünstig herzustellen. Die Gruppe der Nichtoxidkeramiken umfasst Werkstoffe auf der Basis von Verbindungen von Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Silizium. Zu den Nichtoxidkeramiken gehören z. B. Siliziumcarbid und -nitrid, Aluminiumnitrid sowie Borcarbid und Bornitrid. In der Regel weisen die Nichtoxidkeramiken einen hohen Anteil kovalenter Bindungen auf, was unter anderem zu der hohen Härte dieser Werkstoffe führt. Unter dem Begriff Oxidkeramik werden alle Keramiken zusammengefasst, die im Wesentlichen aus einphasigen Metalloxiden bestehen. Die Rohstoffe werden im Allgemeinen synthetisch hergestellt. Die besonderen Eigenschaften dieser Keramiken wie z. B. hohe Härte, Hochtemperaturfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit basieren auf der Ausbildung eines homogenen Mikrogefüges beim Sintern bei sehr hohen Temperaturen. Vertreter dieser Gruppe sind z. B. Korundkeramik, MgO-Keramik, Spinellkeramik oder Aluminiumtitanatkeramik. Die Herstellung einer Hochleistungskeramik aus einem Pulver ist ein komplexer Prozess und soll am Beispiel einer Korundkeramik veranschaulicht werden. Begonnen wird mit der Aufbereitung des Aluminiumoxidpulvers. Wegen der gewünschten hohen Härte der Keramik besitzt das Pulver Teilchengrößen im Submikrometerbereich ( $\sim 400$  nm) und ist deswegen weder gut rieselfähig noch pressbar. Dieses Pulver wird mit verschiedenen Zusatzstoffen (z. B. Binder, Sinterhilfsmittel) als wässrige Suspension in einer Mühle gemischt. Anschließend wird aus dieser Suspension durch Sprühtrocknung ein gut rieselfähiges und pressbares Granulat hergestellt. Die Formgebung erfolgt durch Pressen, Extrudieren oder Schlickergießen. Das (gepresste) trockene Bauteil wird *Grünling* genannt. Der letzte Teilprozess ist das Sintern des Grünlings bei Temperaturen zwischen  $1300^{\circ}\text{C}$  und  $1800^{\circ}\text{C}$ . Beim Sintern verbacken die einzelnen Partikel miteinander und Poren im Grünling werden durch Transportvorgänge zugesetzt (Abbildung 2-13).



**Abbildung 2-13:** Teilschritte beim Sinterprozess vom Grünling zur Keramik.

Die Triebkraft beim Sintern ist die Verringerung der freien Energie der Oberfläche der Partikel. Größere Partikel wachsen auf Kosten der kleinen (höhere Oberflächenspannung), was zu einer Abnahme der Partikelgrößenverteilung führt. Jeder einzelne Teilschritt bei der Keramikherstellung wird auf die gewünschten Eigenschaften der fertigen Keramik hin optimiert und es können noch weitere Bearbeitungsschritte eingefügt werden (z. B. Ausbrennen organischer Additive, Nachbearbeitung des Grünkörpers).

Für die Herstellung *transparenter* Keramiken ist es wichtig, dass die Korngrößen im gesinterten Werkstoff im Bereich der Wellenlängen des Lichtes liegen (etwa 700 nm und darunter) [17]. Zusätzlich dürfen keine Poren (Porosität  $< 0.1\%$ ) zurückbleiben, da diese die Transparenz verhindern [16, 18]. Restporositäten von 0.1% und darunter können durch heißisostatisches Pressen (HIP) erhalten werden. Bei dieser Methode wird der (gesinterte) Werkstoff von einer elastischen Form umhüllt, auf die bei hoher Temperatur von außen durch eine Flüssigkeit hydrostatisch Druck (bis zu 2000 bar) aufgebaut wird.

Um spezielle Eigenschaften von Keramiken zu erhalten, ist es also notwendig, homogene, porenfreie Gefüge mit kleinen Korngrößen herzustellen. Dies gelingt jedoch nicht allein durch die (empirische) Optimierung der einzelnen Herstellungsschritte, sondern es müssen Sinterhilfsmittel eingesetzt werden. Diese Additive senken die erforderlichen Sintertemperaturen und verhindern somit ein übermäßiges Kornwachstum [119]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden neuartige Metall(hydroxid)fluoride auch auf ihre Wirksamkeit als Sinterhilfsmittel bei der Herstellung transparenter Korundkeramiken getestet.

## 2.6 Grundlagen der verwendeten Methoden

### 2.6.1 Röntgenbeugung (XRD)

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (X-ray powder diffraction, XRD) ist die Standardmethode zur Phasenanalyse kristalliner, pulverförmiger, anorganischer Verbindungen. Dabei wird ausgenutzt, dass die Röntgenstrahlung an den Netzebenen der Kristalle gebeugt wird, für die die *Braggsche* Beziehung

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

gilt. Dabei ist  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung,  $n$  eine ganze Zahl  $\geq 1$ ,  $d$  der Netzebenenabstand und  $\theta$  der Beugungswinkel. Da jede kristalline Verbindung charakteristische Netzebenenabstände besitzt, resultieren auch charakteristische Diffraktogramme. Die Messung der Pulverproben erfolgt mit einem Diffraktometer mit vertikaler *Bragg-Brentano*-Fokussierung in  $\theta/\theta$ -Geometrie. In dieser Anordnung wird der Probenträger gedreht und die Röntgenröhre sowie der Detektor fahren den zu messenden Winkelbereich gleichmäßig ab. Verbindungen und Phasengemische können durch einen Datenbankabgleich [120] identifiziert werden. Eine Grundvoraussetzung für das Auftreten von konstruktiver Interferenz der Röntgenstrahlen ist das Vorhandensein von Translationsperiodizität in alle Raumrichtungen (Fernordnung). Das bedeutet, dass in alle Raumrichtungen mehrere Elementarzellen vorhanden sein müssen. Die Anzahl der nötigen Elementarzellen ist von den jeweiligen Verbindungen abhängig, Beugungsdiagramme treten jedoch schon ab etwa 20 Elementarzellen auf. Kristalline nanoskopische Verbindungen zeigen wegen dieser Voraussetzungen häufig sehr breite Reflexe. So resultieren zum Beispiel für in der Planetenmühle gemahlenen Korund (mittlere Korngröße  $\approx 13 \text{ nm} = 130 \text{ \AA}$ ) deutliche Verbreiterungen der auftretenden Reflexe, die auf die geringe Größe der Kristalle zurückzuführen sind (Kantenlänge der Elementarzelle  $\approx 5 \text{ \AA}$ , 26 Elementarzellen). Besitzt eine Verbindung aber keine Fernordnung oder sind die Kristallite zu klein, sind keine Reflexe zu beobachten und diese Verbindung ist röntgenamorph.

## 2.6.2 Kernresonanzspektroskopie am Festkörper (MAS-NMR)

Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie lassen sich kristalline und amorphe Festkörper strukturell untersuchen. Bei diesen Messungen werden Informationen über die Abschirmung durch die umgebenden Elektronen der gemessenen Kerne gewonnen. Die Abschirmung hängt direkt von der Bindungssituation (Art und Anzahl der umgebenden Atome) des zu messenden Kernes ab und liefert so Aussagen zur lokalen Struktur um diesen Kern. Voraussetzung für die Durchführung eines NMR-Experimentes ist ein Kernspin  $I$  ungleich null und eine hinreichend große Aufspaltung der Energien der magnetischen Unterniveaus der z-Komponente des Drehimpulses im Magnetfeld (Kern-Zeeman-Effekt). Die NMR Spektren von statisch gemessenen Festkörpern weisen sehr große Linienbreiten auf. Diese Verbreiterung wird durch Anisotropien im Festkörper und dipolare Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten der Atomkerne hervorgerufen. Um die Signalverbreiterung zu minimieren, wird die Probe in einem Winkel  $\theta$  relativ zum Magnetfeld rotiert. Für den so genannten *magischen Winkel*  $\theta = 54.73^\circ$  nimmt der Proportionalitätsfaktor für die anisotrope Wechselwirkung  $(3\cos^2\theta - 1)$  den Wert Null an. Dieses Verfahren wird als *magic angle spinning* (MAS) bezeichnet und erlaubt die Aufnahme hochauflöster Spektren. Die Linienbreite wird dabei umso kleiner, je höher die Rotationsfrequenz ist. Während die Werte für die isotrope chemische Verschiebung  $\delta_{iso}$  für Spin-1/2 Kerne wie  $^{19}\text{F}$  direkt aus dem Spektrum entnommen werden können, tritt bei Quadrupolkernen wie  $^{27}\text{Al}$  ( $I = 5/2$ ) zusätzlich eine Wechselwirkung des Quadrupolmomentes  $Q$  (entsteht durch die nicht kugelsymmetrische Ladungsverteilung um den Kern) mit dem elektrischen Feldgradienten auf. Diese Verbreiterung ist im Allgemeinen asymmetrisch und die isotrope chemische Verschiebung entspricht dann nicht dem Maximum des beobachteten Signals. Um diese Spektren beschreiben zu können, sind zwei weitere Parameter,  $\nu_Q$  (Quadrupolfrequenz) und  $\eta_Q$  (Asymmetrieparameter), nötig. Diese Parameter lassen sich aus der Analyse der Satellitenübergänge inklusive der Rotationsseitenbanden des Spektrums (Linienposition, -breiten und -form) abschätzen. Die Größe und Art der Quadrupolparameter hängen mit der Symmetrie des elektrischen Feldgradienten zusammen:  $\nu_Q$  gibt die Abweichung von der kubischen Symmetrie,  $\eta_Q$  die Abweichung von der Axialsymmetrie an.

Um Aussagen über miteinander wechselwirkende (gebundene) Atomkerne treffen zu können, kann das Verfahren der Kreuzpolarisation (*cross polarisation*, CP) angewendet werden. Dabei wird die Magnetisierung eines Kernes (z. B.  $^{19}\text{F}$ ) auf ein in der Nähe befindliches Atom (z. B.  $^{27}\text{Al}$ ) übertragen. Wichtig bei solchen Messungen sind einerseits die räumliche Nähe der wechselwirkenden Kerne als auch die gewählten Kontaktzeiten und –leistungen der Kreuzpolarisationspulse (Matching Pulse). Mit einem  $^{19}\text{F} \rightarrow ^{27}\text{Al}$  CP MAS NMR Experiment kann also gezeigt werden, an welchen Al-Spezies F-Atome gebunden sind.

Eine Erweiterung des CP-Verfahrens stellt die heteronukleare Korrelationsspektroskopie (HETCOR) dar. Dieses Verfahren ermöglicht die Messung zweidimensionaler Korrelationsspektren. Wie bei dem CP Experiment kommt es zu einem Magnetisierungstransfer zwischen unterschiedlichen Kernen über die heteronukleare dipolare Kopplung. Die zweite Zeitdomäne ( $t_2$ -Domäne) kommt durch eine Abfolge von 1-D Experimenten mit zeitlicher Inkrementierung vor der Kreuzpolarisation zustande. Nach einer zweidimensionalen *Fourier*-Transformation erhält man in der F1-Dimension ein Spektrum des eingestrahlten Kernes, das in der F2-Dimension gegen die Resonanzen der anderen Kernsorte aufgelöst ist.

Die unterschiedliche Nachbarschaft von Atomen führt zu einem unterschiedlichen Relaxationsverhalten der Kernspins. Die unterschiedlichen Spin-Spin-Relaxationen ( $T_2$ ) können durch rotorsynchronisierte *spin echo*-Verfahren detektiert werden. Nach der Anregung durch einen  $90^\circ$ -Puls beginnt die Spin-Spin-Relaxation und die Spins dephasieren. Nun wird ein  $180^\circ$ -Puls eingestrahlt und die Spins werden wieder in Phase gebracht. Dieses Zusammenführen der Spins (Refokussierung) führt zu einer Intensitätssteigerung des messbaren Signals (Spin-Echo). Die Variation der Zeit vor und nach dem  $180^\circ$ -Puls ermöglicht die Unterscheidung zwischen schnell und langsam dephasierenden Spezies.

Die Quadrupolparameter amorpher Festkörper können wegen der Verteilung von Bindungslängen und –winkeln sowie der Anwesenheit mehrerer Al-Struktureinheiten nicht einfach aus den  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spektren abgelesen werden. Um diese Parameter zu erhalten, können *multiple quantum* MAS NMR Experimente durchgeführt werden. Bei dieser Methode werden die zentralen Übergänge ( $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ ) mit den symmetrischen Satellitenübergängen ( $-n/2 \leftrightarrow +n/2$ ;  $n = 3, 5$ ) korreliert. Es resultieren nach der Transformation (*Fourier*-Transformation und Scherung zur Überführung in ein kartesisches Koordinatensystem) zweidimensionale Spektren mit „isotroper“ F1-Achse ( $\delta_{3\text{QMAS}}$ ) und „anisotroper“ F2-Achse ( $\delta_{\text{MAS}}$ ). Aus diesem Spektrum können nun die Werte für die isotrope chemische Verschiebung



$\delta_{iso}$  und die Quadrupolfrequenz  $\nu_{Q\eta}$  über die Schwerpunktslagen der Signale berechnet werden. Für  $^{27}\text{Al}$  ( $I = 5/2$ ) gilt:

$$P_Q = \frac{\sqrt{85}}{900} \nu_0 \sqrt{\delta_{3QMAS} - \delta_{MAS}} \quad (2)$$

$$\nu_{Q\eta} = \frac{3P_Q}{(2I(2I-1))} \quad (3)$$

$$\delta_{iso} = \frac{17}{27} \delta_{3QMAS} + \frac{10}{27} \delta_{MAS} \quad (4)$$

Die Quadrupolfrequenz  $\nu_{Q\eta}$  ist ein Maß für die Verzerrung des zugrunde liegenden Polyeders. Beide Werte lassen sich bei Kenntnis der Larmorfrequenz  $\nu_0$  (104.6 MHz für  $^{27}\text{Al}$ ) nach obiger Formel ineinander umrechnen. Mit diesen Startwerten können nun die  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spektren unter Verwendung von *Czjzek*-Verteilungsfunktionen simuliert werden.

### 2.6.3 Differenzielle Thermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG)

Mit Hilfe der Thermoanalyse werden enthalpische Effekte und Masseänderungen einer Verbindung beim Erhitzen untersucht. Die zu untersuchende Substanz wird in einem inerten Probenhalter (Platin oder Korund) genau eingewogen und zusammen mit einer Referenzsubstanz (Platin oder Korund) definiert erhitzt. Kommt es in der Probe zu Enthalpieänderungen (z. B. durch Kristallisation, Phasenübergang, Schmelzen, Sintern) ergibt sich eine Temperaturdifferenz (daher: differenzielle Thermoanalyse DTA) zwischen Probe und Referenz. Diese Temperaturdifferenz kann positiv (exotherm, z. B. Kristallisation) oder negativ (endotherm, z. B. Schmelzen, Sublimieren) sein. Die Messung wird unter isobaren Bedingungen in einer bestimmten Gasatmosphäre oder im Vakuum durchgeführt. Die Messung der Temperaturdifferenzen erfolgt mit einem Thermoelement und wird in Spannungseinheiten (mV oder mV/g) angegeben. Die Auftragung der Spannung gegen die Temperatur ergibt die DTA-Kurve. Zersetzungs- oder Ausgasungsprozesse lassen sich über die Gewichtsveränderung der Probe während der Messung detektieren (Thermogravimetrie TG). Eine Erweiterung dieser Methode stellt die Kopplung mit einem Massenspektrometer dar (TG-MS). Diese Kopplung erlaubt die Identifizierung der freigesetzten Zersetzungsprodukte anhand ihrer Massenzahlen.

## 2.6.4 Adsorptions– und Desorptionsisothermen (BET)

Um Oberflächeneigenschaften wie die Größe der spezifischen Oberfläche oder Art und Anzahl der Poren zu bestimmen, kann molekularer Stickstoff ( $N_2$ ) an der Oberfläche eines Festkörpers physisorbiert werden. Die Menge an adsorbiertem Gas ist bei niedrigen Temperaturen größer, weshalb die Messung nahe des Siedepunktes des adsorbierten Gases durchgeführt wird. Bei der Verwendung von molekularem Stickstoff als Adsorbat genügt also die Kühlung durch flüssigen Stickstoff. Der Verlauf der Menge an Adsorbat in Abhängigkeit vom Partialdruck bei konstanter Temperatur wird als Isotherme bezeichnet. Eine relativ einfache Beschreibung von Isothermen, die diskontinuierlich Multilagen von Adsorbat aufbauen, wurde 1938 von *Brunauer, Emmet* und *Teller* aufgestellt (BET-Isotherme) [121].

$$\frac{x}{\nu_{ads}(1-x)} = \frac{1}{\nu_m c_{BET}} + \frac{c_{BET} - 1}{\nu_m c_{BET}} x \quad (5)$$

$$\text{mit } c_{BET} = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (6)$$

$$\text{und } x = \frac{p}{p_s} \quad (7)$$

In dieser Gleichung sind  $p_s$  der Sättigungsdampfdruck und  $p$  der Gleichgewichtsdruck des Gases,  $E_1$  die Adsorptionsenergie einer Monolage direkt auf der Festkörperoberfläche,  $E_L$  die Adsorptionsenergie einer weiteren Monolage auf einer bereits adsorbierten Monolage ( $(E_1 - E_L)$  Nettoadsorptionsenergie),  $\nu_{ads}$  das adsorbierte Gasvolumen und  $\nu_m$  das Gasvolumen, das unter Normbedingungen zur Bildung einer Monolage nötig ist. Der Wert  $c_{BET}$  ist ein Maß für die Wechselwirkungsstärke zwischen Adsorbat und Festkörper. Die Gültigkeit dieses Modells besteht in einem Druckbereich, für den  $x \approx 0.05 - 0.35$  gilt. Wird in diesem Druckbereich  $x/\nu_{ads}(1-x)$  gegen  $x$  aufgetragen, erhält man eine Gerade aus deren Anstieg und Nulldurchgang die Werte für  $c_{BET}$  und  $\nu_m$  bestimmbar sind. Die spezifische Oberfläche  $S_{BET}$  kann nun bei Kenntnis der Fläche  $\sigma$ , die ein adsorbiertes Molekül bedeckt ( $\sigma_{N_2, 77K} = 16.2 \text{ \AA}^2$ ), aus dem Gasvolumen einer Monolage  $\nu_m$  nach

$$S_{BET} = \sigma \nu_m \frac{N_A p_{std}}{RT_{std}} \quad (8)$$

berechnet werden.

Aussagen über die Art und Größe von Poren können nach der Auswertung der Isothermen durch verschiedene Modelle getroffen werden. Generell gibt es drei Arten von Poren, die sich durch die Größe ihrer Porenradien unterscheiden: Mikroporen ( $< 20 \text{ Å}$ ), Mesoporen ( $20 \text{ Å} - 500 \text{ Å}$ ) und Makroporen ( $> 500 \text{ Å}$ ) [122].

Die Porengrößenbestimmung mikroporöser Feststoffe erfolgt nach der  $n$ -Methode von *Lecloux* [123, 124]. Bei dieser Methode wird die gemessene Adsorptionsisotherme mit einer reduzierten Standardisotherme verglichen, die bei der Adsorption an einem ideal glatten und nicht porösen Festkörper mit der gleichen Bindungsstärke zwischen Adsorbat und Adsorbens erhalten werden würde. Der Verlauf der Standardisothermen  $f$  ist gegeben durch:

$$n = \frac{V_{ads}}{V_m} = f(x, c_{BET}) \quad (9)$$

der Wert  $n$  entspricht dabei der mittleren Anzahl an Monolagen des adsorbierten Gases. Die aus der Anzahl der übereinander liegenden Monolagen gebildete Schichtdicke  $t$

$$t = t_0 n \quad (10)$$

steigt solange linear an, bis das Gas nicht mehr ungehindert adsorbiert werden kann. Aus der Art der Abweichung von der Linearität kann die Porengröße bestimmt werden.

Für die Porengrößenbestimmung mesoporöser Feststoffe wird das Verfahren von *Barrett, Joyner* und *Halenda* (BJH-Methode) verwendet [125]. Diese Methode basiert auf zwei Grundlagen: Es werden zylinderförmige Poren angenommen und die *Gurvich*-Regel [126] gilt, nach der ab einem Druckverhältnis von  $p/p_0 = 0.98$  alle Poren mit flüssigem Adsorptiv gefüllt sind (Kapillarkondensation). Die Füllung der Poren mit Kondensat führt zur Ausbildung von gekrümmten Flüssigkeitsoberflächen (Kapillarkräfte). Die *Kelvin*-Gleichung stellt einen Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck über dieser gekrümmten Oberfläche und der Geometrie der Pore her. Die *Kelvin*-Gleichung für die Desorption lautet:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\gamma V_m^l}{RT} \frac{2}{r_k} \quad (11)$$

$p$  ist dabei der Dampfdruck über der gekrümmten Oberfläche,  $p_0$  der Dampfdruck über einer ebenen Oberfläche bei gleicher Temperatur,  $V_m^l$  das Molvolumen des flüssigen Adsorptivs,  $\gamma$  die Oberflächenspannung und  $r_k$  der kritische Radius, ab dem Kapillarkondensation auftritt. Der reale Porenradius wird aus der Summe von *Kelvin*-Radius  $r_k$  und der Schichtdicke  $t$  gebildet.

### 2.6.5 Infrarotspektroskopie (FTIR)

Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie können Informationen über die Zusammensetzung und Struktur eines Festkörpers gewonnen werden. Die Messung beruht auf der Anregung von Schwingungen gebundener Atome durch die Absorption elektromagnetischer Wellen im Infrarotbereich. Die Schwingungsfrequenz der Atome ist dabei abhängig von der Stärke der Bindung und der Masse der Atome. Über die Lage der Absorptionsbanden können so Informationen über funktionelle Gruppen einer Verbindung gewonnen werden. Das der Infrarotspektroskopie zugrunde liegende Modell ist der harmonische Oszillator, für den das *Hooksche-Gesetz*:

$$\vec{F} = -k\Delta\vec{r} \quad (12)$$

gilt. Die Kraft  $\vec{F}$  ist dabei proportional zur Auslenkung  $\Delta\vec{r}$ . Die Kraftkonstante  $k$  ist ein Maß für die Bindungsstärke zwischen den schwingenden Atomen. Zur Beschreibung der Frequenz  $\nu$  der Schwingung ist noch die reduzierte Masse  $\mu$  wichtig, die sich aus den Massen der an der Schwingung beteiligten Atome ( $m_1$  und  $m_2$ ) ergibt.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (13)$$

$$\text{mit } \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (14)$$

Damit eine Schwingung überhaupt durch infrarotes Licht angeregt werden kann, muss die Bindung ein Dipolmoment besitzen und dieses muss sich mit der Schwingung verändern.

Moderne IR-Geräte besitzen ein *Michelson*-Interferometer, durch das es möglich ist, zu jedem Aufnahmezeitpunkt alle Wellenlängen zu detektieren. Aus diesem Interferogramm wird durch *Fourier*-Transformation das Absorptionsspektrum erhalten (FTIR). Die Absorptionslage einer Schwingung wird üblicherweise in Wellenzahlen ( $\tilde{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$ ) mit der Einheit reziproke Zentimeter ( $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben.

### 2.6.6 Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Die Rasterelektronenmikroskopie basiert auf der Abtastung einer Probenoberfläche durch einen fein gebündelten Elektronenstrahl im Hochvakuum. Die Fokussierung des Elektronenstrahls erfolgt über ein Linsensystem aus Magnetspulen. Bei der Messung wird der

Primärelektronenstrahl zeilenweise über die Probe geführt. Beim Auftreffen der Elektronen auf die Probe kommt es zu verschiedenen Streuprozessen (elastisch und unelastisch), welche mit unterschiedlichen Detektoren aufgezeichnet werden können. Bei der elastischen Streuung werden die Primärelektronen durch die positiv geladenen Atomkerne so abgelenkt, dass sie keine Energie verlieren. Durch Einfach- oder Mehrfachstreuung können diese Elektronen die Probe wieder verlassen und detektiert werden. Diese Elektronen werden Rückstreuelektronen (RE) genannt. Die Helligkeitsverteilung (und somit die Anzahl der rückgestreuten Elektronen) des entstehenden Bildes entsteht durch die unterschiedlich geneigten Flächen der Probe (Topographiekontrast). Mit zunehmender Neigung wird mehr Probenfläche „durchstrahlt“ und die Ausbeute an RE steigt. Ein weiterer Streuprozess ist die unelastische Streuung. Hierbei wechselwirken die Primärelektronen mit Hüllenelektronen (z. B. Ionisation) oder Atomkernen (Abbremsung durch das Coulombfeld) und verlieren einen Teil ihrer Energie. Elektronen, die mit Hüllenelektronen wechselwirken, heißen Sekundärelektronen (SE). Die austretenden Sekundärelektronen werden durch das Anlegen einer Saugspannung in den Detektor gelenkt. Dieses elektrische Saugfeld führt dazu, dass auch SE in den Detektor gelangen, die aus Flächen austreten, die dem Detektor abgewandt sind und somit die Schattenbildung minimiert wird.

Durch die Wechselwirkung der Primärelektronen mit der Elektronenhülle der Atomkerne kommt es zusätzlich zu den beschriebenen Streuprozessen auch zur Ionisation durch das Herausschlagen eines kernnahen Elektrons. Diese Lücke wird sofort von einem Elektron aus einer höheren Schale gefüllt. Die dabei frei werdende Röntgenstrahlung ist elementspezifisch und kann detektiert werden (*energy dispersive X-ray analysis*, EDX). Mit dieser Methode ist es möglich, die chemische Zusammensetzung einer Probe qualitativ zu bestimmen.

### 2.6.7 Photoelektronenspektroskopie (XPS/ESCA)

Die Photoelektronenspektroskopie ist eine Methode zur Analyse und Charakterisierung von Oberflächen einer Probe und beruht auf dem äußeren photoelektrischen Effekt. Dabei werden Elektronen durch das Bestrahlen mit Röntgenstrahlung aus dem Festkörper freigesetzt. Diese Photoelektronen besitzen eine kinetische Energie, die sowohl für das Element als auch für den chemischen Zustand (z. B. Oxidationsstufe) des Elementes charakteristisch ist. Durch die genaue Messung der kinetischen Energie der Photoelektronen gelingt die Elementanalyse.

$$E_B = h \cdot \nu - E_K \quad (15)$$

Der Wert  $E_B$  ist die Bindungsenergie des Photoelektrons, welche elementspezifisch ist,  $E_K$  ist die gemessene kinetische Energie und  $h \cdot \nu$  ist die Energie der Röntgenstrahlung. Um nun Aussagen über den Oxidationszustand oder die chemische Umgebung eines Atoms treffen zu können, werden die kleinen Energieunterschiede ( $\Delta E$ , chemische Verschiebung der Energie der Photoelektronen) der gemessenen kinetischen Energie einer Atomsorte detektiert. Mit der von Siegbahn et al. [127] eingeführten Gleichung

$$\Delta E = q_A k_A + \sum_{B \neq A} \frac{q_B}{r_{AB}} \quad (16)$$

kann die zu erwartende chemische Verschiebung berechnet werden. Die chemische Verschiebung ist dabei abhängig von den Ladungen an den beteiligten Atomen ( $q_A$ ,  $q_B$ ), der durchschnittlichen Wechselwirkung zwischen dem kernnahen Elektron und einem Valenzelektron am Atom A ( $k_A$ ) und dem Abstand der Atome A und B zueinander ( $r_{AB}$ ). Durch den Vergleich der gemessenen  $\Delta E$ -Werte mit Werten aus der Literatur sind mit der XPS relativ einfach Aussagen über die chemische Zusammensetzung einer Probe zu erhalten.

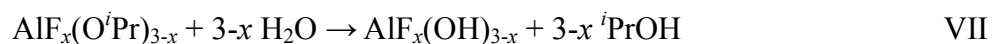
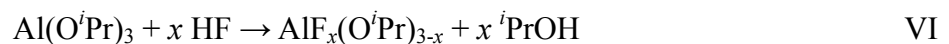
### 3 Aluminium(hydroxid)fluoride als reine Phasen

In diesem Kapitel werden die Synthese und die Charakterisierung von amorphen Aluminium(hydroxid)fluorid-Phasen vorgestellt. Dabei wird auf die neue wässrige fluorolytische Sol-Gel Synthese eingegangen und ein Vergleich der Eigenschaften der auf diesem Wege erhaltenen Phasen vorgenommen.

Da die Aluminium(hydroxid)fluorid-Phasen sowohl auf ihre Wirksamkeit als Additive bei der Phasentransformation von böhmischen Xerogelen ( $\text{AlOOH}$ ) zu Korund als auch als Sinterhilfsmittel für die Herstellung transparenter Keramiken untersucht wurden, wird das thermische Verhalten der reinen Phasen bei unterschiedlichen Temperaturen und Gasatmosphären besprochen. Dabei zeigt sich, dass die thermische Behandlung der Aluminium(hydroxid)fluorid-Phasen zur Entwässerung zu Aluminium(hydr)oxidfluorid sowie zur Bildung von Aluminiumoxid durch Pyrohydrolyse führen kann. Diese Aluminiumoxide wurden unter anderem dilatometrisch untersucht, um ihr Potenzial als Ausgangsstoff für Keramiken abschätzen zu können.

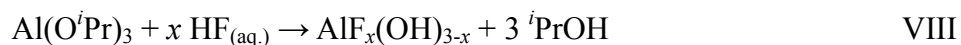
#### 3.1 Synthese und Charakterisierung

Über die fluorolytische Sol-Gel Synthese sind nanoskopische, amorphe Aluminium(hydroxid)fluoride mit sehr hohen spezifischen Oberflächen und im Falle der Aluminiumfluoride sehr hohen *Lewis*-Aciditäten zugänglich. Der „klassische“, im Arbeitskreis Kemnitz entwickelte fluorolytische Sol-Gel Prozess startet dabei von einer Lösung aus Aluminiumisopropylat in Alkohol, welche mit wasserfreier HF in Isopropanol umgesetzt wird (Gleichung VI) [22]. Um zu Aluminiumfluoriden zu gelangen, müssen die so erhaltenen Aluminiumalkoxidfluoride in einem weiteren Schritt von den organischen Resten befreit werden. Diese Nachfluorierung zu *high-surface*  $\text{AlF}_3$  (*HS-AlF<sub>3</sub>*) kann bei 350°C in einem Freon-Gasstrom erfolgen [23, 128].



Um auf diesem Wege zu hydroxylierten Verbindungen zu gelangen, wird nicht nachfluoriert, sondern die Isopropylatreste der Aluminiumalkoxidfluoride werden durch die Zugabe von Wasser hydrolysiert (Gleichung VII) [128].

Eine wesentliche Vereinfachung der Herstellung von Aluminiumhydroxidfluoriden stellt die fluorolytische Sol-Gel Synthese mit Flusssäure dar. Durch den alleinigen Austausch des Fluorierungsmittels ist es möglich, in einer einstufigen Reaktion zu Aluminium(hydroxid)fluoriden zu gelangen (Gleichung VIII) [30].



Die Fluorolyse des Aluminiumisopropylates läuft bei dieser Reaktion schneller ab als die Hydrolyse. Deswegen ist die Stöchiometrie der erhaltenen Verbindungen sehr gut durch die zugegebene molare Menge an Flusssäure einstellbar. Die Sol-Gel Synthese von Aluminium(hydroxid)fluoriden mit Flusssäure führt zu nanoskopischen, röntgenamorphen, und für  $x < 3$  zu wasserfreien Verbindungen mit sehr großen spezifischen Oberflächen (Tabelle 3-1).

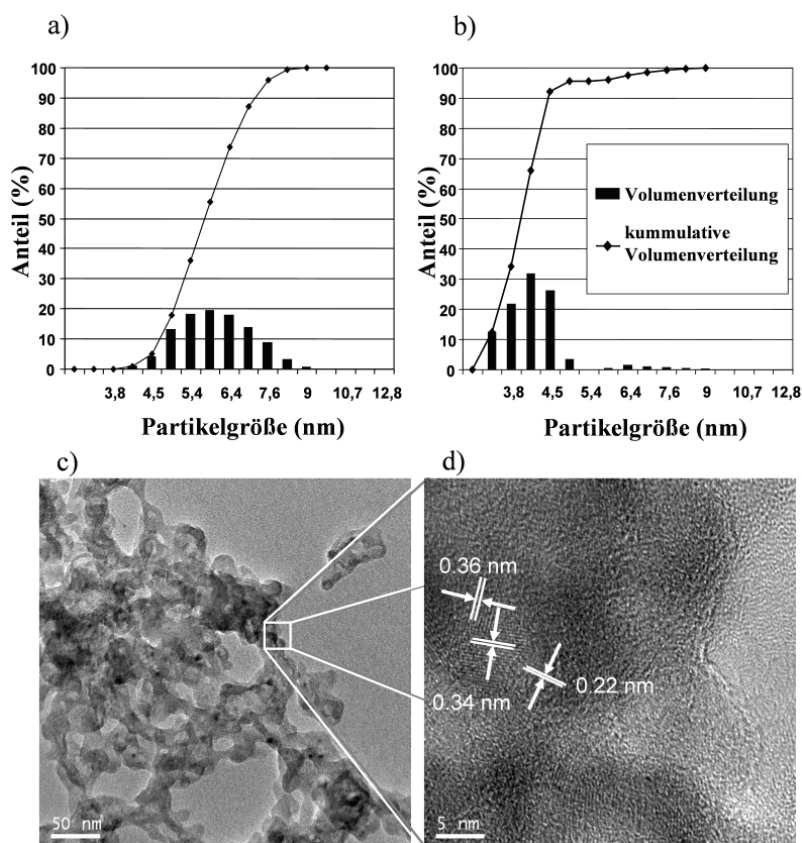
**Tabelle 3-1:** Ansatzgrößen, Ergebnisse der Elementaranalyse, BET-Oberflächen und Zusammensetzungen der Aluminium(hydroxid)fluoride  $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}$ .

Probenname	$x$	HF {LM}	Al[wt%]	F[wt%]	H[wt%]	BET-Oberfläche	Zusammensetzung
$\text{AlF}_{0.16}(\text{OH})_{2.84}$	0.16	$\text{HF}_{(\text{aq.})}$ , 48 wt%	n.b.	n.b.	3.6	n.b.	$\text{AlF}_{0.16}(\text{OH})_{2.84}$
$\text{AlF}(\text{OH})_2$	1	$\text{HF}_{(\text{aq.})}$ , 48 wt%	33.9	23	2.6	495 m <sup>2</sup> /g	$\text{AlF}_{0.95}(\text{OH})_{2.05}$
$\text{AlF}_2(\text{OH})$	2	$\text{HF}_{(\text{aq.})}$ , 48 wt%	31.2	45	1.4	502 m <sup>2</sup> /g	$\text{AlF}_{2.06}(\text{OH})_{0.94}$
$\text{AlF}_{2.6}(\text{OH})_{0.4}$	2.6	$\text{HF}_{(\text{aq.})}$ , 48 wt%	n.b.	n.b.	0.4	215 m <sup>2</sup> /g	$\text{AlF}_{2.6}(\text{OH})_{0.4}$
$\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{H}_2\text{O}$	3	$\text{HF}_{(\text{aq.})}$ , 48 wt%	26.0	55	2.0	130 m <sup>2</sup> /g	$\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{H}_2\text{O}$
$\text{AlF}_3 \cdot 0.9 \text{H}_2\text{O}$	4	$\text{HF}_{(\text{aq.})}$ , 48 wt%	n.b.	n.b.	1.8	n.b.	$\text{AlF}_3 \cdot 0.9 \text{H}_2\text{O}$
$\text{AlF}_3 \cdot 0.91 \text{H}_2\text{O}$	5	$\text{HF}_{(\text{aq.})}$ , 48 wt%	26.9.	57	1.8	3 m <sup>2</sup> /g	$\text{AlF}_3 \cdot 0.91 \text{H}_2\text{O}$
$\text{AlF}_3 \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$	6	$\text{HF}_{(\text{aq.})}$ , 48 wt%	n.b.	n.b.	1.6	n.b.	$\text{AlF}_3 \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$
$\text{AlF}_3\text{-THF}$	3	HF/ <sup>i</sup> PrOH	n.b.	56	1.5	205 m <sup>2</sup> /g	$\text{AlF}_{2.7}(\text{O}^i\text{Pr})_{0.3}$
$\text{AlF}_3\text{-}^i\text{PrOH}$	3*	HF/ <sup>i</sup> PrOH	n.b.	n.b.	1.5	182 m <sup>2</sup> /g	$\text{AlF}_{2.7}(\text{O}^i\text{Pr})_{0.3}$

$x$ : Äquivalente HF pro Mol  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ; n.b.: nicht bestimmt; \*: <sup>i</sup>PrOH als Lösungsmittel



Die Sol-Gel Synthese mit drei oder mehr Äquivalenten wässriger HF führt immer zu Aluminiumfluorid-Hydraten mit ungefähr einem Mol Hydratwasser. Die BET-Oberfläche nimmt mit zunehmendem HF-Überschuss ab. Die Sol-Gel Synthese mit wasserfreier Fluorwasserstofflösung führt zu Aluminiumalkoxidfluoriden mit Restkohlenstoffgehalten von 11 wt% ( $\text{AlF}_3\text{-THF}$ ,  $\text{AlF}_3\text{-}^i\text{PrOH}$ ). Diese beiden Proben dienen als Vergleichssubstanzen für die weiteren Untersuchungen. Der geringere Kohlenstoffgehalt von Aluminiumalkoxidfluoriden, die bei höherer Temperatur getrocknet wurden, ( $\text{C} = 11 \text{ wt\%}$  bei  $180^\circ\text{C}$ ,  $\text{C} = 30 \text{ wt\%}$  bei  $70^\circ\text{C}$  [128]) ist auf eine bessere Entfernung von adsorbierten Lösungsmittelresten und einer partiellen Pyrolyse der Alkoxidreste zurückzuführen. Die Annäherung des Al : F-Verhältnisses der Proben an die Stöchiometrie von  $\text{AlF}_3$  führt zu kleiner werdenden BET-Oberflächen, die aber immer noch weit größer sind als die vergleichbarer kristalliner Verbindungen. Die Synthesemethode (wässrige HF oder wasserfreie HF) hat keinen Einfluss auf die BET-Oberflächengröße. Die Proben  $\text{AlF}_3\text{-THF}$ ,  $\text{AlF}_3\text{-}^i\text{PrOH}$  und  $\text{AlF}_{2.6}(\text{OH})_{0.4}$  besitzen ein ähnliches Al : F-Verhältnis ( $\sim 1 : 2.6$ ) und auch ähnliche BET-Oberflächengrößen (Tabelle 3-1). Eine hohe BET-Oberfläche lässt auf eine stark gestörte Struktur und hohe Porosität der untersuchten Phase schließen. Das Fehlen von Reflexen bei der Röntgendiffraktometrie kann durch zu kleine Partikel ( $< 10 \text{ nm}$ ) oder durch das Fehlen von Translationsperiodizität hervorgerufen werden. Im Fall der Aluminium(hydroxid)fluoride treten beide Effekte kombiniert auf (Abbildung 3-1). Die Messung der Partikelgrößenverteilung (genauer: der Verteilung der hydrodynamischen Radien der Partikel) mithilfe der dynamischen Lichtstreuung (DLS) zeigt Partikelgrößen für  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  im Bereich von  $4\text{--}8 \text{ nm}$  und für  $\text{AlF}_3\cdot 1.12 \text{ H}_2\text{O}$  im Bereich von  $3\text{--}5 \text{ nm}$ . Beim  $\text{AlF}_3\cdot 1.12 \text{ H}_2\text{O}$  kommt es während der Messung der wässrigen Suspension zum Beginn einer Agglomeration der Primärpartikel. Diese Agglomerate weisen Teilchengrößen von  $6\text{--}8 \text{ nm}$  auf (Abbildung 3-1, b). Die TEM-Abbildungen von  $\text{AlF}_3\cdot 1.12 \text{ H}_2\text{O}$  bestätigen die Neigung zur Agglomeration. In der Hellfeldabbildung (Abbildung 3-1, c) sind die Agglomerate der Primärpartikel gut zu sehen. Die Vergrößerung des Ausschnittes (Abbildung 3-1, d) zeigt das Vorliegen von kristallinen Bereichen in einer amorphen Matrix. Diese Nanokristallite sind nicht groß genug, um Reflexe in der Röntgenbeugung zu zeigen. Die durch HRTEM beobachteten Netzebenenabstände passen aber gut zu kristallinem Aluminiumfluorid ( $d(012) = 0.35 \text{ nm}$ ,  $d(113) = 0.21 \text{ nm}$ , PDF 80-1007), die Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Werten sind durch die grafische Auswertung erklärbar. Die über die wässrige fluorolytische Sol-Gel Synthese herstellbaren Phasen liegen also partiell nanokristallin vor.

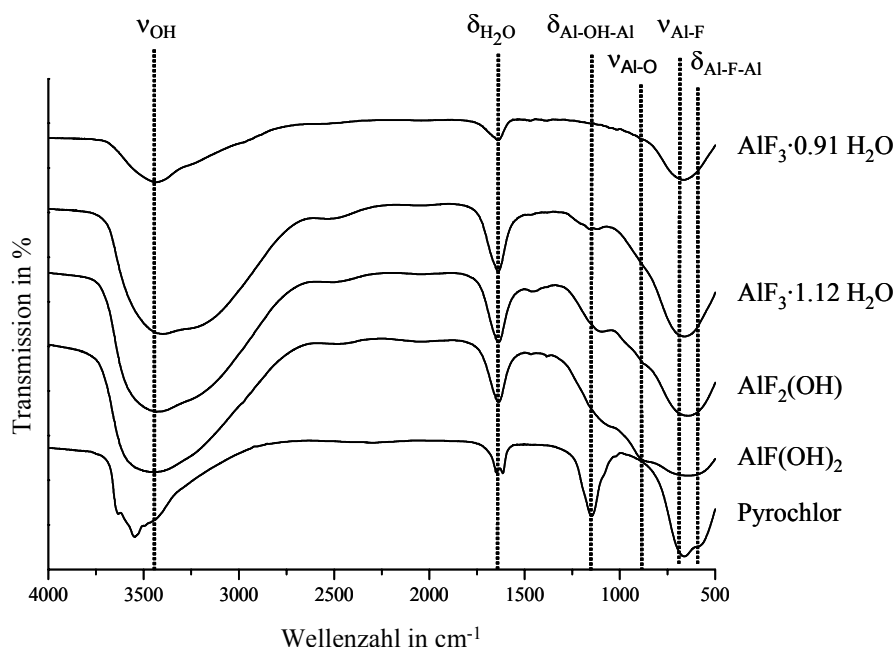


**Abbildung 3-1:** Partikelgrößenverteilungen von (a)  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  und (b)  $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{H}_2\text{O}$  sowie TEM-Aufnahmen von  $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{H}_2\text{O}$  auf amorphem Kohlenstofffilm im (c) Hellfeldmodus und der Vergrößerung des Ausschnittes im (d) Hochauflösungsmodus (HRTEM).

### 3.1.1 Infrarotspektroskopie

Um Aussagen über die lokale Struktur der Aluminium(hydroxid)fluoride treffen zu können, wurden ausgewählte Proben IR-spektroskopisch untersucht. Die FTIR-Spektren von  $\text{AlF}_3 \cdot 0.91 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlF}_2(\text{OH})$ ,  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  sowie  $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Pyrochlorstruktur) sind sich alle ähnlich (Abbildung 3-2). Im Vergleich zum  $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x} \cdot \text{H}_2\text{O}$  in Pyrochlorstruktur sind bei allen Verbindungen die OH-Streckschwingungen im Bereich von  $2700\text{--}3400 \text{ cm}^{-1}$  sehr breit. Offensichtlich werden diese Banden von unterschiedlichen Spezies (OH,  $\text{H}_2\text{O}$ ) gebildet. Auch die Banden der Deformationsschwingung von  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ ) bei etwa  $1600 \text{ cm}^{-1}$  sind bei den amorphen Proben vergleichsweise breit, was als Bestätigung der stark gestörten Struktur dieser Verbindungen gedeutet werden kann [58]. Bei etwa  $1200 \text{ cm}^{-1}$  treten Deformationsschwingungsbanden von Al–OH–Al-Gruppen auf, die in ein Wasserstoffbrückennetzwerk mit  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen eingebunden sind [58, 129, 130]. Diese Bande ist beim

$\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x} \cdot \text{H}_2\text{O}$  besonders intensiv. Mit zunehmendem Fluoridgehalt der Proben nimmt die Intensität dieser Bande ab und verschwindet beim  $\text{AlF}_3 \cdot 0.91 \text{ H}_2\text{O}$  vollständig. Die Ursache ist das Fehlen einer gut ausgebildeten Kanalstruktur wie im  $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x} \cdot \text{H}_2\text{O}$  in Pyrochlorstruktur. Ohne diese Kanäle kann natürlich auch kein Wasser in die Struktur eingelagert werden und die entsprechenden Schwingungsbanden verschwinden.



**Abbildung 3-2:** FTIR-Spektren von  $\text{AlF}_3 \cdot 0.91 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlF}_2(\text{OH})$ ,  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  und  $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Pyrochlorstruktur) als KBr-Presslinge.  $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x} \cdot \text{H}_2\text{O}$  dient als kristalline Referenzsubstanz.

Bei etwa  $830 \text{ cm}^{-1}$  treten Banden der Al–O-Streckschwingung auf, die von  $\text{Al}(\text{F/O})_6$ -Spezies herrühren. Am intensivsten ist diese Bande beim  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  und nimmt mit steigenden Fluoridgehalt ab bis zum  $\text{AlF}_3 \cdot 0.91 \text{ H}_2\text{O}$ , wo sie nicht mehr sichtbar ist. Offenbar sind im  $\text{AlF}_3 \cdot 0.91 \text{ H}_2\text{O}$  keine OH-Gruppen mehr in der Struktur vorhanden. Die beiden Banden bei etwa  $660 \text{ cm}^{-1}$  und um  $550 \text{ cm}^{-1}$  sind typisch für Al–F-Streck- bzw. Al–F–Al-Deformationsschwingungen von eckenverknüpften  $\text{Al}(\text{F/O})_6$ -Oktaedern [42, 131, 132]. Mit zunehmendem Fluoridgehalt werden die  $\nu_{\text{Al-F}}$ -Banden immer schmaler, weil mit abnehmendem OH-Gehalt die Anzahl unterschiedlicher  $\text{Al}(\text{F/O})_6$ -Oktaeder sinkt. Die  $\delta_{\text{Al-F-Al}}$ -Schwingung ( $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$ ) ist sehr empfindlich gegenüber Veränderungen der Al–F–Al-Bindungswinkel und somit ein Maß für die Stellung der  $\text{Al}(\text{F/O})_6$ -Oktaeder zueinander. In *kristallinen* Verbindungen existieren durch die Struktur festgelegte Al–F–Al-Bindungswinkel und die  $\delta_{\text{Al-F-Al}}$ -Banden sind schmal. In *amorphen* Verbindungen gibt es durch die gestörte Struktur eine statistische

Verteilung von Bindungswinkeln und es resultiert keine schmale Bande, sondern eine Verteilung unterschiedlicher Schwingungen über einen weiten Bereich und es kommt zu einer Überlagerung dieser breiten Schwingungen durch die intensive Valenzschwingung.

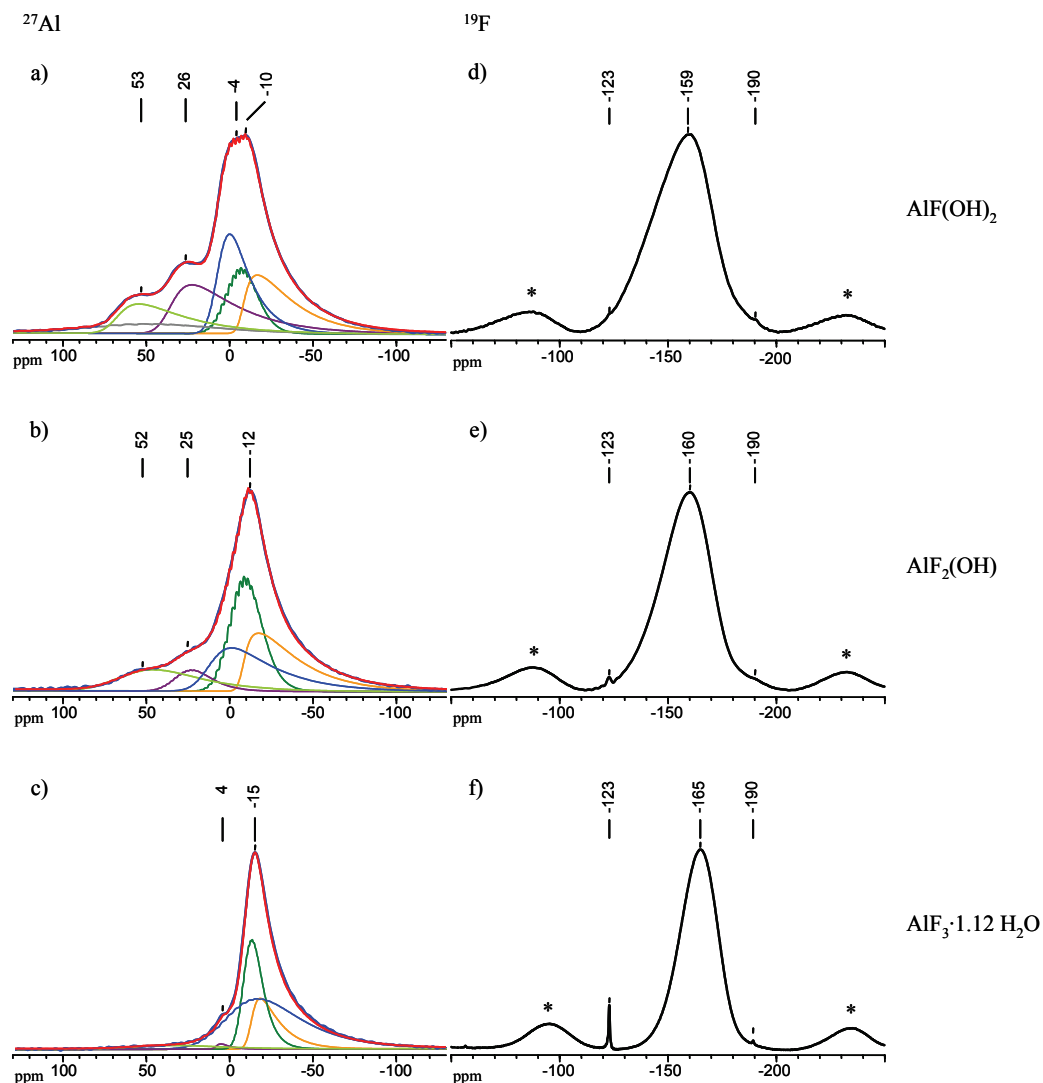
### 3.1.2 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Da sowohl Aluminium als auch Fluor isotopenreine Elemente und beide Kernarten NMR-aktiv sind ( $I \neq 0$ ), bietet sich die Untersuchung der Aluminium(hydroxid)fluoride mittels  $^{27}\text{Al}$  und  $^{19}\text{F}$  MAS NMR an. Aufgrund der hohen relativen Empfindlichkeiten beider Kerne sind genauere Aussagen über die chemische und strukturelle Umgebung dieser Kerne in relativ kurzer Messzeit möglich. Die  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spektren von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ ,  $\text{AlF}_2(\text{OH})$  und  $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{ H}_2\text{O}$  sind in Abbildung 3-3 (a–c) gezeigt. Wegen der Ununterscheidbarkeit von  $\text{Al}(\text{OH})_x$ - und  $\text{AlO}_x$ -Spezies in der NMR wird im Folgenden die Schreibweise  $\text{AlF}_x\text{O}_{\text{KZ}-x}$  (KZ: Koordinationszahl) benutzt, um Strukturelemente von der chemischen Zusammensetzung zu unterscheiden. Das Spektrum von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  (Abbildung 3-3, a) zeigt mindestens vier zentrale Signale mit Maxima der chemischen Verschiebung zwischen 53 und -10 ppm. Das Signal bei 53 ppm liegt im typischen Bereich für vierfach koordinierte Aluminium-Spezies der Zusammensetzung  $\text{AlF}_x\text{O}_{4-x}$  mit  $x = 0-4$  [133, 134]. Ein Signal mit ähnlicher Lage der chemischen Verschiebung tritt z. B. in den metastabilen Aluminiumoxiden in Spinellstruktur auf. Das Signal bei 26 ppm zeigt das Vorliegen von fünffach koordinierten  $\text{AlF}_x\text{O}_{5-x}$ -Spezies<sup>1</sup> mit  $x = 0-5$  an [133, 134]. Die beiden intensivsten Signale bei -4 und -10 ppm können  $\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaedern zugeordnet werden. Durch neuere Arbeiten zur Trendanalyse der chemischen Verschiebung von  $^{27}\text{Al}$ - und  $^{19}\text{F}$ -Signalen in kristallinen Aluminiumhydroxidfluoriden von König et. al gelingt nun die Korrelation der Signallage der chemischen Verschiebung mit der Zusammensetzung der  $\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaeder [31, 49, 135]. So zeigt das Signal bei -4 ppm das Vorliegen von  $\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaedern mit  $x = 3-4$ . Das Signal bei -10 ppm korreliert mit einer durchschnittlichen Zusammensetzung von  $\text{AlF}_5\text{O}$  [31, 49]. Im  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spektrum von  $\text{AlF}_2(\text{OH})$  (Abbildung 3-3, b) können drei Signale zwischen 52 und -12 ppm beobachtet werden. Die beiden Signale bei 52 und 25 ppm können den vierfach- ( $\text{AlF}_x\text{O}_{4-x}$  mit  $x = 0-4$ ) und fünffach ( $\text{AlF}_x\text{O}_{5-x}$  mit  $x = 0-5$ ) koordinierten Struktureinheiten zugeordnet werden. Das Signal bei -12 ppm zeigt erneut das Vorhandensein von oktaedrischen Baueinheiten der durchschnittlichen Zusammensetzung  $\text{AlF}_5(\text{OH})$  an. Im

---

<sup>1</sup> Gemeint sind fünffach gemischt sauerstoff- und fluorkoordinierte Aluminiumionen. Vier- und sechsfach koordinierte Aluminiumionen werden zur Hervorhebung der Koordinationszahl im Text analog bezeichnet.

Vergleich zum Spektrum von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  sind die Intensitäten der Signale bei 52 und 25 ppm geringer. Der sinkende Sauerstoffgehalt in den Verbindungen führt offenbar zur Verringerung von strukturellen Störungen in den Aluminium(hydroxid)fluorid-Phasen, was sich auch in den kleiner werdenden Linienbreiten der Signale widerspiegelt.



**Abbildung 3-3:**  $^{27}\text{Al}$  und  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  (a, d),  $\text{AlF}_2(\text{OH})$  (b, e) und  $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{H}_2\text{O}$  (c, f). Gezeigt sind jeweils die zentralen Übergänge und, zusätzlich für die  $^{27}\text{Al}$  Spektren, mögliche Zerlegungen der Signale sowie die dadurch gebildete Einhüllende (rot). Die Probenrotation betrug 25 kHz, NS ( $^{27}\text{Al}$ ) = 10000–55000, NS ( $^{19}\text{F}$ ) = 64, \*: Rotationsseitenbanden.

Dieser Trend setzt sich im  $^{27}\text{Al}$  Spektrum von  $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{H}_2\text{O}$  fort (Abbildung 3-3, c). Die Signale im Bereich der vier- und fünffach koordinierten Struktureinheiten sind nahezu verschwunden, während die Linienbreite des Hauptsignals nochmals schmäler wird. In diesem Spektrum können nur noch zwei Signale detektiert werden. Die Schulter bei 4 ppm

zeigt das Vorliegen von Resten von  $\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaedern mit  $x = 0-1$  [49, 134]. Das Signal bei -15 ppm ist typisch für  $\text{AlF}_6$ -Spezies [42]. Die  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spektren der Aluminium(hydroxid)fluoride bestätigen die Ergebnisse der FTIR Spektroskopie. Die verschieden koordinierten Aluminiumzentren sind der Grund für die breiten Schwingungsbanden. Auch bei den FTIR Spektren zeigt sich eine Verschmälerung der Al-F-Banden mit steigendem Fluoridgehalt der Proben, was ein Hinweis auf eine Verringerung der der Anzahl verschieden koordinierter Aluminiumzentren ist.

Alle  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spektren sind durch einen steilen Anstieg im Tieffeldbereich und einen asymmetrischen Abfall im Hochfeldbereich des Spektrums gekennzeichnet. Diese Linienform wird durch eine Verteilung der elektrischen Feldgradienten verursacht, die wiederum durch Verteilungen von Bindungslängen und -winkeln im amorphen Festkörper entsteht. Um Spektren mit solchen Signalformen simulieren zu können, müssen *Czjzek*-Verteilungsfunktionen mit Verteilungen der NMR-Parameter (chemische Verschiebung, Asymmetrieparameter, Quadrupolkopplungskonstante) verwendet werden. Diese NMR-Parameter können mit den Gleichungen 2–4 aus  $^{27}\text{Al}$  MQ MAS NMR Experimenten gewonnen werden. Für die Simulation der  $^{27}\text{Al}$  Spektren der Aluminium(hydroxid)fluoride wurden die Ergebnisse der Simulation von Spektren entwässerter Aluminium(hydr)oxidfluoride (siehe Abschnitt 3.3) als Ausgangsparameter verwendet. Die Resultate der Simulation sind in Tabelle 3-2 zusammengefasst, die Zerlegungen der Spektren sind als farbige Linien in Abbildung 3-3 enthalten. Die Simulation des  $^{27}\text{Al}$  Spektrums von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  zeigt sechs verschiedene Aluminium-Spezies. Drei dieser Signale können sechsfach koordinierten  $\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ -Spezies mit  $x = 1-4$  zugeordnet werden. Das Signal bei 37 ppm repräsentiert fünffach koordinierte Aluminium-Spezies und besitzt eine hohe relative Intensität von 22.5% (siehe Tabelle 3-2). Dies ist ein weiterer Beleg für die stark gestörte Struktur von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ . Zwei weitere Signale stehen für  $\text{AlF}_x\text{O}_{4-x}$ -Tetraeder mit unterschiedlichen F/OH-Verhältnissen. Das  $^{27}\text{Al}$  Spektrum von  $\text{AlF}_2(\text{OH})$  lässt sich sehr gut durch fünf Linien simulieren. Wieder sind drei Signale sechsfach koordinierten  $\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ -Spezies mit  $x = 1-4$  zuzuordnen. Die Werte der isotropen chemischen Verschiebung sind im Vergleich zum  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  durch die höhere Fluorierung aber hochfeldverschoben. Die weiteren zwei durch Simulation erhaltenen Linien zeigen vier- ( $\text{AlF}_x\text{O}_{4-x}$ ,  $x = 3-4$ ) und fünffach koordinierte Aluminium-Spezies ( $\text{AlF}_x\text{O}_{5-x}$ ,  $x = 0-5$ ). Die relative Intensität des Signals des fünffach koordinierten Aluminiums ist mit 6.4% im Vergleich zu  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  geringer. Der Anteil an sechsfach koordinierten Aluminium-Spezies ist dagegen mit 78.6% ( $\text{AlF}_2(\text{OH})$ ) zu 55.6% ( $\text{AlF}(\text{OH})_2$ ) deutlich höher. Beide Verhältnisse zeigen eine Abnahme

der strukturellen Störung mit steigendem Fluoridgehalt in der Probe. Die Simulation des  $^{27}\text{Al}$  Spektrums von  $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{ H}_2\text{O}$  liefert fünf Signale, von denen vier sechsfach koordinierten  $\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ -Spezies mit  $x = 1-6$  zugeordnet werden können. Eine Fünffachkoordination des Aluminiums tritt nicht mehr auf. Die Signale sind im Vergleich zum  $\text{AlF}_2(\text{OH})$  erneut hochfeldverschoben, eine Folge des nochmals höheren Fluoridgehaltes dieser Verbindung. Der Anteil an sechsfachkoordiniertem Aluminium liegt bei 95.9%. Ein kleiner Rest an  $\text{AlF}_x\text{O}_{4-x}$  mit  $x = 3-4$  ist ebenfalls in der Probe vorhanden.

**Tabelle 3-2:** Ergebnisse der Simulation der  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spektren von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ ,  $\text{AlF}_2(\text{OH})$  und  $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{ H}_2\text{O}$  unter Verwendung von *Czjzek*-Verteilungsfunktionen und mögliche Zuordnungen zu  $\text{Al}(\text{F}/\text{OH})$ -Polyedern.

Probenname	Spezies	$\delta_{\text{iso}}$	$\nu_{\text{Q}\eta}$	fwhm	%	mögliche Zuordnung
$\text{AlF}(\text{OH})_2$	$^{[6]}\text{Al-1}$	-7	894	7	19.6	$\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ ( $x \approx 4$ ) [49]
	$^{[6]}\text{Al-2}$	-2	445	19	13.3	$\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ ( $x \approx 3$ ) [49]
	$^{[6]}\text{Al-3}$	8	670	11	22.7	$\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ ( $x \approx 1$ ) [49]
	$^{[5]}\text{Al-1}$	37	1025	15	22.5	$\text{AlF}_x\text{O}_{5-x}$ ( $x = 0-5$ ) [67, 134]
	$^{[4]}\text{Al-1}$	69	1037	15	13.9	$\text{AlF}_x\text{O}_{4-x}$ ( $x = 3-4$ ) [67, 134]
	$^{[4]}\text{Al-2}$	74	984	76	8.0	$\text{AlF}_x\text{O}_{4-x}$ ( $x = 0-2$ ) [67, 134]
$\text{AlF}_2(\text{OH})$	$^{[6]}\text{Al-1}$	-7	939	6	25.9	$\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ ( $x \approx 4$ ) [49]
	$^{[6]}\text{Al-2}$	-3	470	19	29.1	$\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ ( $x \approx 3$ ) [49]
	$^{[6]}\text{Al-3}$	14	979	19	23.6	$\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ ( $x \approx 1$ ) [49]
	$^{[5]}\text{Al-1}$	31	602	19	6.4	$\text{AlF}_x\text{O}_{5-x}$ ( $x = 0-5$ ) [67, 134]
	$^{[4]}\text{Al-1}$	66	994	37	15.0	$\text{AlF}_x\text{O}_{4-x}$ ( $x = 3-4$ ) [67, 134]
$\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{ H}_2\text{O}$	$^{[6]}\text{Al-1}$	-12	652	6	17.9	$\text{AlF}_6$ [49]
	$^{[6]}\text{Al-2}$	-9	463	9	27.8	$\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ ( $x \approx 5$ ) [49]
	$^{[6]}\text{Al-3}$	2	959	33	49.4	$\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ ( $x \approx 2$ ) [49]
	$^{[6]}\text{Al-4}$	8	423	4	0.8	$\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ ( $x \approx 1$ ) [49]
	$^{[4]}\text{Al-1}$	56	955	45	4.1	$\text{AlF}_x\text{O}_{4-x}$ ( $x = 3-4$ ) [67, 134]

$\delta_{\text{iso}}$ , fwhm (Halbwertsbreite der *Gauß*-Verteilung der isotropen chemischen Verschiebung) in ppm;  $\nu_{\text{Q}\eta}$  (Quadrupolfrequenz) in kHz; %: relative Intensität

Die  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ ,  $\text{AlF}_2(\text{OH})$  und  $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{ H}_2\text{O}$  sind in Abbildung 3-3 (d–f) gezeigt. Auch hier ist eine Hochfeldverschiebung des Maximums des  $^{19}\text{F}$  Signals mit steigendem Fluoridgehalt zu beobachten. Das zentrale Signal von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  bei -159 ppm ist sehr breit und asymmetrisch. Dies spricht für die Existenz von verschiedenen  $\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ -

Oktaedern mit  $x \leq 4$  [49, 135] und bestätigt die Ergebnisse des  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Experimentes. Das  $^{19}\text{F}$  Spektrum von  $\text{AlF}_2(\text{OH})$  (Abbildung 3-3, e) ist dem von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  sehr ähnlich. Die Linienbreite des zentralen Signals bei -160 ppm ist aber etwas schmaler und die Linienform ist etwas symmetrischer. Die Asymmetrie des Signals kommt durch das Vorliegen einer Verteilung von unterschiedlichen  $\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaedern mit einem durchschnittlichen Fluoridgehalt von  $x \geq 4$  zustande [49, 135]. Die Linienbreite des  $^{19}\text{F}$  Spektrums von  $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{ H}_2\text{O}$  (Abbildung 3-3, f) ist nochmals geringer, trotzdem ist die Signalform asymmetrisch. Die Lage des zentralen Signals bei -165 ppm ist ein klarer Hinweis auf das Vorliegen von  $\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaedern mit einem durchschnittlichen Fluoridgehalt von  $x \approx 5$  [49, 135]. In allen drei Spektren treten zwei zusätzliche Signale bei -123 und -190 ppm auf. Die Schulter bei -190 ppm kann terminalen F-Atomen zugeordnet werden [136, 137]. Das scharfe Signal bei -123 ppm kann von adsorbiertem Fluorwasserstoff [138] oder von Fluorokomplexen mit Kationen aus dem Glas ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , etc.) herrühren [139, 140]. Die Intensität des Signals bei -123 ppm ist in den drei Spektren ähnlich. Durch kleine Unterschiede im Signal/Rausch-Verhältnis und die Verschmälerung der zentralen Signale tritt der Peak bei -123 ppm aber deutlicher hervor.

### 3.1.3 Zusammenfassung

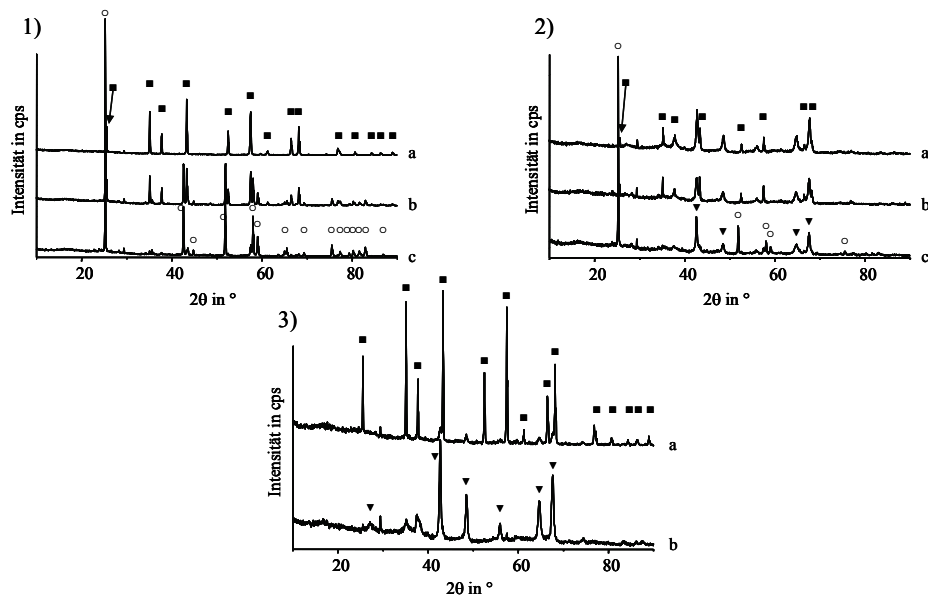
Die durch die fluorolytische Sol-Gel Synthese erhaltenen Aluminium(hydroxid)fluoride zeichnen sich durch eine sehr gut einstellbare Stöchiometrie aus. Das Fehlen von Reflexen in der Röntgenbeugung und die hohen BET-Oberflächen lassen auf kleine Partikelgrößen im Nanometerbereich und eine stark gestörte Struktur der Aluminium(hydroxid)fluoride schließen. Diese Ergebnisse werden durch Partikelgrößenmessungen (DLS) und TEM-Aufnahmen bestätigt. Die FTIR-spektroskopische Untersuchung zeigt, dass die Phasen größtenteils aus ungeordneten, eckenverknüpften, verschieden substituierten  $\text{Al}(\text{F}/\text{OH})_6$ -Oktaedern aufgebaut sind. Die Festkörper-NMR bestätigt diese Befunde und zeigt zusätzlich das Vorhandensein von vier- und fünffach koordinierten Aluminium-Spezies. Mit steigendem Fluoridgehalt der Proben nimmt die Anzahl an vier- und fünffach koordinierten Aluminiumzentren ab und auch die Variationsbreite möglicher  $\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaeder wird geringer, was sich in den schmalen  $^{19}\text{F}$ - und  $^{27}\text{Al}$  Signalen widerspiegelt.



## 3.2 Thermisches Verhalten

Da die amorphen Aluminium(hydroxid)fluoride als Zusatzstoffe für Phasenumwandlungen und als Sinterhilfsmittel Verwendung finden sollen, ist es wichtig, ihr thermisches Verhalten als reine Phasen zu kennen. Es ist bekannt, dass die thermische Zersetzung von vielen Faktoren abhängig ist. So spielen die Gasatmosphäre, der Druck, die Partikelgröße, die Aufheizrate sowie die Haltezeit und natürlich die Endtemperatur eine wichtige Rolle [50, 141, 142, 143]. Aus diesem Grund wurden die genannten Parameter variiert, um die günstigsten Bedingungen für den Einsatz dieser Phasen als Additive herauszufinden.

Der thermische Abbau *kristalliner* Aluminiumhydroxidfluoride ist gut untersucht [50, 144]. Menz et al. konnten zeigen, dass die beim Tempern verwendete Gasatmosphäre einen großen Einfluss auf die ablaufenden Reaktionen hat [50]. Die beim thermischen Abbau stattfindenden Reaktionen lassen sich aber nicht ohne Weiteres auf *amorphe* Aluminium(hydroxid)fluoride übertragen. Deswegen wurde die thermische Zersetzung in verschiedenen Gasatmosphären untersucht [30]. Eine Auswahl der Ergebnisse ist in Abbildung 3-4 gezeigt. Die vollständige Liste der bei den unterschiedlichen Gasatmosphären und Temperungsbedingungen gebildeten Phasen ist in Tabelle 3-3 zusammengefasst.



**Abbildung 3-4:** Röntgenpulverdiffraktogramme von (1)  $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{ H}_2\text{O}$ , (2)  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  und (3)  $\text{AlF}_2(\text{OH})$  nach Temperung bei  $900^\circ\text{C}$  in offenen Platintiegeln und (a) feuchter Luft, (b) trockener Luft und (c) Argonatmosphäre. Die Heizraten betrugen jeweils  $20^\circ\text{C}/\text{min.}$ , die Haltezeiten vier Stunden. ■: Reflexe von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; ○: Reflexe von  $\alpha\text{-AlF}_3$ ; ▼: Reflexe von Übergangsaluminiumoxiden.

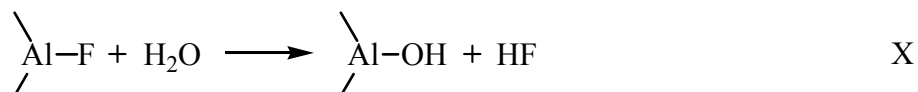
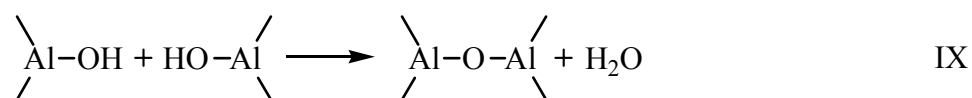
Die Auswertung der Daten aus Tabelle 3-3 zeigt deutlich, dass die Gasatmosphäre während des Temperns einen großen Einfluss auf die gebildeten Phasen hat. So führt die thermische Behandlung im Argongasstrom immer zur Kristallisation von  $\alpha$ -AlF<sub>3</sub> als Hauptbestandteil des entstehenden Phasengemisches (Abbildung 3-4, 1c und 2c).

**Tabelle 3-3:** Übersicht über die gebildeten Phasen nach der Temperung (vier Stunden bei 900°C) von AlF(OH)<sub>2</sub>, AlF<sub>2</sub>(OH), AlF<sub>3</sub>·1.12 H<sub>2</sub>O und kommerziellem  $\alpha$ -AlF<sub>3</sub> in Abhängigkeit von der Gasatmosphäre, der Aufheizrate, der Tiegelart und der Vorbehandlung der Proben.

Probe	Gasatmosphäre	Tiegel	Aufheizrate	Hauptanteile	Nebenanteile
AlF <sub>3</sub> ·1.12 H <sub>2</sub> O	trockene Luft	Pt-Tiegel	20°C/min.	$\alpha$ -AlF <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Argon	Pt-Tiegel	20°C/min.	$\alpha$ -AlF <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	feuchte Luft	Pt-Tiegel	20°C/min.	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—
	trockene Luft	Q-Tiegel	20°C/min.	$\alpha$ -AlF <sub>3</sub>	—
	Argon	Q-Tiegel	20°C/min.	$\alpha$ -AlF <sub>3</sub>	—
AlF <sub>2</sub> (OH)	trockene Luft	Pt-Tiegel	20°C/min.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	feuchte Luft	Pt-Tiegel	20°C/min.	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
AlF(OH) <sub>2</sub>	trockene Luft	Pt-Tiegel	20°C/min.	$\alpha$ -AlF <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	trockene Luft	Pt-Tiegel	5°C/min.	$\alpha$ -AlF <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Argon	Pt-Tiegel	20°C/min.	$\alpha$ -AlF <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	feuchte Luft	Pt-Tiegel	20°C/min.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	trockene Luft	Q-Tiegel	20°C/min.	$\alpha$ -AlF <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	trockene Luft	Q-Tiegel	5°C/min.	$\alpha$ -AlF <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Argon	Q-Tiegel	20°C/min.	$\alpha$ -AlF <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	feuchte Luft*	Pt-Tiegel*	20°C/min.*	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	—
$\alpha$ -AlF <sub>3</sub> (Aldrich)	feuchte Luft	Pt-Tiegel	20°C/min.	$\alpha$ -AlF <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	feuchte Luft*	Pt-Tiegel*	20°C/min.*	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	—

Gasatmosphäre: Das jeweilige Gas (synthetische Luft, wasserdampfgesättigte synthetische Luft, Argon) wurde mit 20ml/min. durch das Quarzrohr geleitet. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Übergangsaluminiumoxide; \*: Die Proben wurden vor dem Tempern vier Stunden in der Planetenmühle vermahlen. Die Phasenanalysen erfolgten durch Röntgenbeugung, (Diffraktogramme nicht gezeigt).

Die geringen Anteile an Aluminiumoxid entstehen durch die Kondensation von OH-Gruppen aus der Probe (Gleichung IX) und anschließender Pyrohydrolyse von Al-F-Bindungen durch das freigesetzte Wasser (Gleichung X) [142, 145, 146].

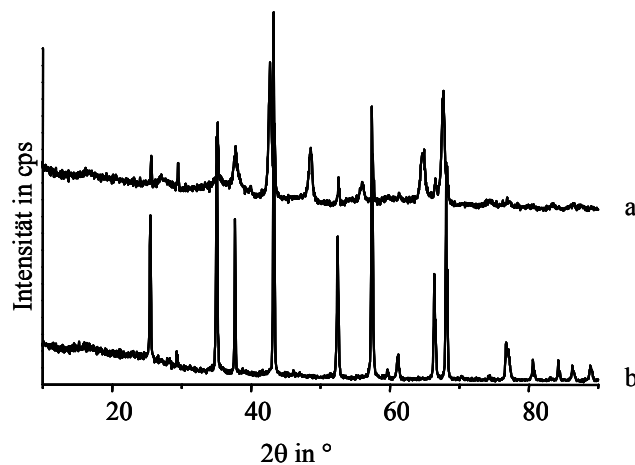


Wird synthetische Luft als Atmosphäre bei der Temperung verwendet, ist der Anteil an kristallinem Aluminiumfluorid geringer ( $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ ) bzw. verschwindet ganz ( $\text{AlF}_2(\text{OH})$ ) (Abbildung 3-4, 1–3b). Die Ursache dafür sind die unterschiedlichen spezifischen Wärmekapazitäten und die unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten beider Gase. Argon besitzt sowohl eine kleinere Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda_{(\text{Luft})} = 0.026 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $\lambda_{(\text{Ar})} = 0.016 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) als auch eine kleinere spezifische Wärmekapazität ( $C_{p,(\text{Luft})} \approx 1 \text{ kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $C_{p,(\text{Ar})} \approx 0.5 \text{ kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) als Luft. Deswegen führt die Temperung der Proben in synthetischer Luft zu einer besseren Sublimation von gebildetem  $\alpha\text{-AlF}_3$  und somit zu einer Intensitätsverringern der Aluminiumfluoridreflexe. Aber auch die Bildung von sauerstoffhaltigen Gasphasenkomplexen kann die Sublimation von Aluminiumfluorid beschleunigen [50, 147, 148]. Auch in synthetischer Luft kommt es zur Kondensation von OH-Gruppen und zur Pyrohydrolyse von Al–F-Bindungen (Gleichungen IX und X). Das Tempern der Proben in einer Atmosphäre aus feuchter Luft hat den größten Effekt auf die gebildeten Phasen. Nach der thermischen Zersetzung lässt sich röntgenographisch in keiner Probe mehr Aluminiumfluorid nachweisen (Abbildung 3-4, 1–3a). Das Überangebot an Wasser aus der Gasphase führt offenbar zur vollständigen Pyrohydrolyse der Al–F-Bindungen. Aber auch die spezifische Wärmekapazität und die Wärmeleitfähigkeit sind wegen der Anwesenheit von Wasser höher als die von trockener Luft.

Die Verringerung der Aufheizraten hat nur einen geringen Effekt auf die gebildeten Phasen. Durch das langsamere Aufheizen verweilen die Proben längere Zeit bei höheren Temperaturen. Das führt aber nur zu einer geringfügig anderen Zusammensetzung des gebildeten Phasengemisches. Die Verwendung von Q-Tiegeln (Labyrinthiegeln) zur Herstellung einer probeneigenen Gasatmosphäre führt zu einer Verschiebung der Zersetzungseffekte der Proben zu höheren Temperaturen. Im Unterschied zur Verwendung offener Tiegel, wird die sich bildende probeneigene Gasatmosphäre nicht durch das eingeleitete Gas weggespült und es kann sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Probe und Gasatmosphäre einstellen.

Einen sehr großen Einfluss auf die beim Tempern gebildeten Phasen haben die Partikelgröße und die Defektkonzentration der Ausgangsstoffe. Das Vermahlen von Pulvern in der

Planetenmühle führt nicht nur zu einer Verkleinerung der Partikelgrößen (durch das Aufbrechen von Agglomeraten), sondern auch zu einer Erhöhung der Anzahl von Defekten in der lokalen Struktur (Gitterfehler) [13, 143]. Das Vermahlen von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  in der Planetenmühle führt nach dem Tempern in feuchter Luft zur einer vollständigen Korundbildung (Abbildung 3-5, b), während die nicht gemahlene Probe aus einem Gemisch aus Übergangsaluminiumoxiden und Korund besteht (Abbildung 3-5, a). Eindrucksvoll kann der Einfluss des mechanischen Impakts auf den thermischen Abbau auch beim kommerziellen  $\alpha\text{-AlF}_3$  gezeigt werden. Die ungemahlene Probe zeigt nach dem Tempern in feuchter Luft hauptsächlich Reflexe von  $\alpha\text{-AlF}_3$  neben wenig intensiven Korundreflexen. Nach dem Vermahlen von  $\alpha\text{-AlF}_3$  in der Planetenmühle und der damit verbundenen Oberflächenvergrößerung und –aktivierung, sind nach der Temperung in feuchter Luft nur noch Korundreflexe detektierbar (Tabelle 3-3).



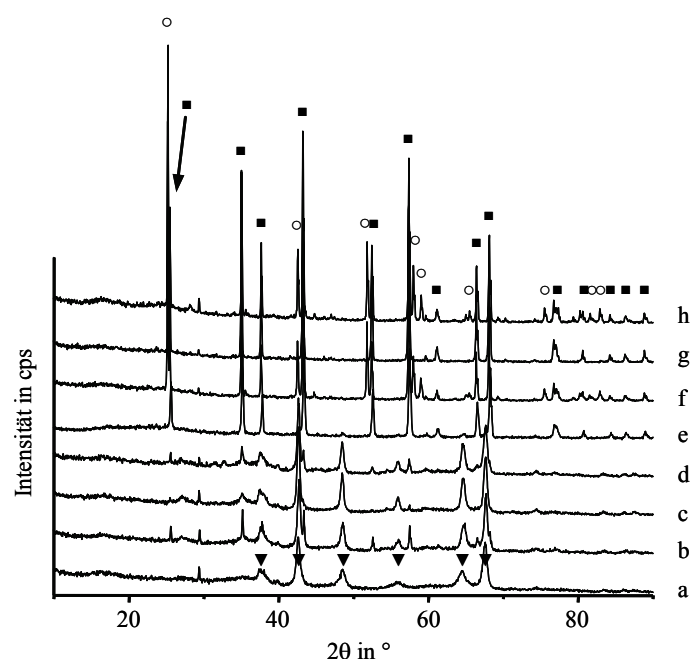
**Abbildung 3-5:** Röntgenpulverdiffraktogramme von (a)  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  und (b) vier Stunden gemahlenem  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  nach Temperung (vier Stunden bei  $900^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{C}/\text{min.}$ ) in feuchter Luft. Diffraktogramm (a) zeigt Reflexe von Übergangsaluminiumoxiden und Korund, Diffraktogramm (b) zeigt nur Reflexe von Korund.

Nach der Auswertung der Einflüsse der verschiedenen Temperungsparameter können nun die günstigsten Bedingungen für die thermische Behandlung der Proben festgelegt werden. Die Verwendung von feuchter synthetischer Luft als Gasatmosphäre zeigt aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität die größten Effekte bei der thermischen Zersetzung der Aluminium(hydroxid)fluoride. Zusätzlich wird die Pyrohydrolyse durch den Überschuss an Wasser in der Gasphase begünstigt. Die Verwendung von Q-Tiegeln und die damit einhergehende leichte Druckerhöhung im Probengefäß hat eine Verzögerung der Zersetzung zur Folge. Die Verringerung der Aufheizrate führt nur zu sehr geringen Veränderungen des Verhältnisses der gebildeten Phasen bei einer um mehr als zwei Stunden verlängerten

Temperungszeit. Deswegen sind alle weiteren Temperungen in offenen Pt-Tiegeln in feuchter Luft mit einer Aufheizrate von 20°C/min. und einer Haltezeit (wenn nicht anders angegeben) von vier Stunden bei 900°C durchgeführt worden.

### 3.2.1 Röntgenbeugung

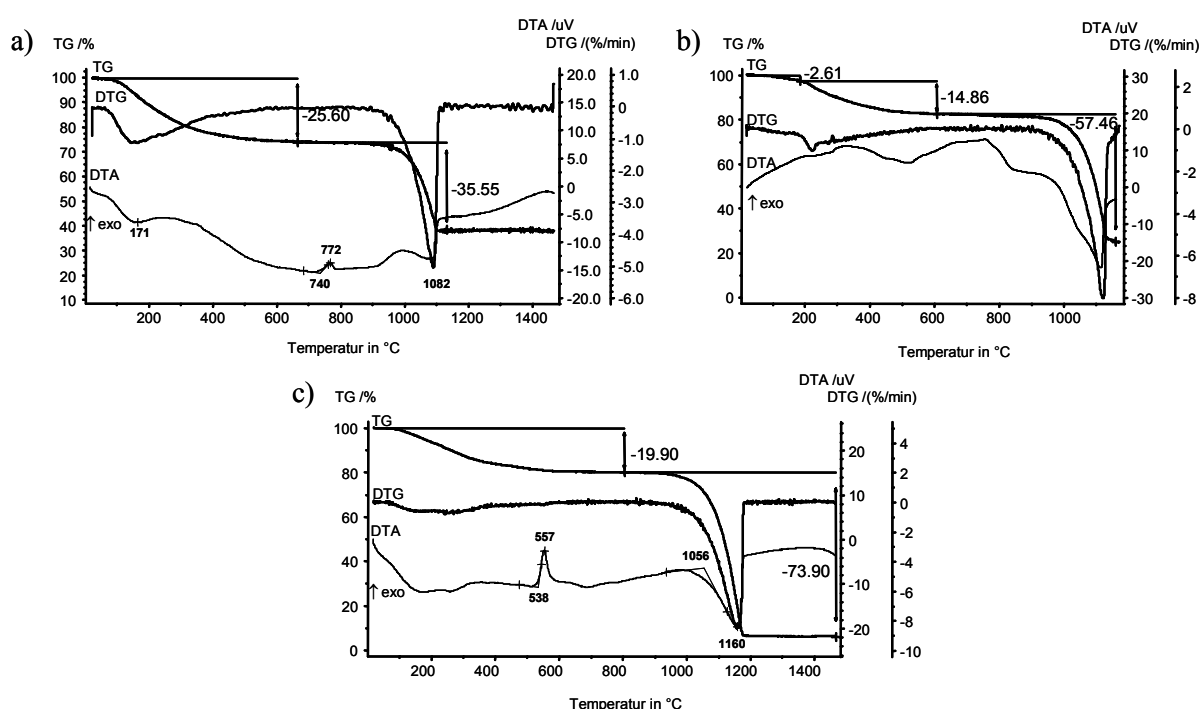
In Abbildung 3-6 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der Aluminium(hydroxid)fluoride, getempert in feuchter Luft, zusammengefasst. Bis auf  $\text{AlF}_3 \cdot 0.9 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{AlF}_3 \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$  (Abbildung 3-6, f und h; Al : F Verhältnis während der Synthese 1 : 4 bzw. 1 : 6), die zusätzlich Reflexe von  $\alpha\text{-AlF}_3$  aufweisen, zeigen alle Diffraktogramme der Aluminium(hydroxid)fluoride nach der thermischen Zersetzung ausschließlich Aluminiumoxide an. Die gebildeten Übergangsaluminiumoxide werden mit steigendem Fluoridgehalt „kristalliner“, sichtbar an den schmäler werdenden Reflexen. Solange das Al : F Verhältnis der Ausgangsverbindung kleiner als 1 : 3 ist (Abbildung 3-6, a–d), bestehen die gebildeten Phasen aber hauptsächlich aus Übergangsaluminiumoxiden. Mit dem Erreichen eines Al : F Verhältnisses von 1 : 3 werden schlagartig übergangsoxidfreie Korund-Phasen detektiert (Abbildung 3-6, e–h).



**Abbildung 3-6:** Röntgenpulverdiffraktogramme von (a)  $\text{AlF}_{0.2}(\text{OH})_{2.8}$ , (b)  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ , (c)  $\text{AlF}_2(\text{OH})$ , (d)  $\text{AlF}_{2.6}(\text{OH})_{0.4}$ , (e)  $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{H}_2\text{O}$ , (f)  $\text{AlF}_3 \cdot 0.9 \text{H}_2\text{O}$ , (g)  $\text{AlF}_3 \cdot 0.91 \text{H}_2\text{O}$ , (h)  $\text{AlF}_3 \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$  nach Temperung bei 900°C in feuchter Luft. Die Heizraten betrugen jeweils 20°C/min., die Haltezeiten vier Stunden. ■: Reflexe von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; ○: Reflexe von  $\alpha\text{-AlF}_3$ ; ▼: Reflexe von Übergangsaluminiumoxiden.

### 3.2.2 Differenzielle Thermoanalyse

Eine genauere Betrachtung des thermischen Verhaltens der Aluminium(hydroxid)fluoride wird im Folgenden anhand der Verbindungen  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ ,  $\text{AlF}_2(\text{OH})$  und  $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{ H}_2\text{O}$  durchgeführt. Im Gegensatz zum thermischen Abbau kristalliner Aluminiumhydroxidfluoride, bei denen die Entwässerung bei gleichzeitiger HF-Abgabe in einem großen Temperaturbereich von 100–700°C stattfindet und mit einem kontinuierlichen Masseverlust verbunden ist [50, 144], findet die thermische Zersetzung der amorphen Aluminium(hydroxid)fluoride in einem zweistufigen Prozess unter Ausbildung von Plateaus mit konstanter Masse statt (TG-Kurve). In Abbildung 3-7 sind die DTA-TG-Aufnahmen der Aluminium(hydroxid)fluoride gezeigt.



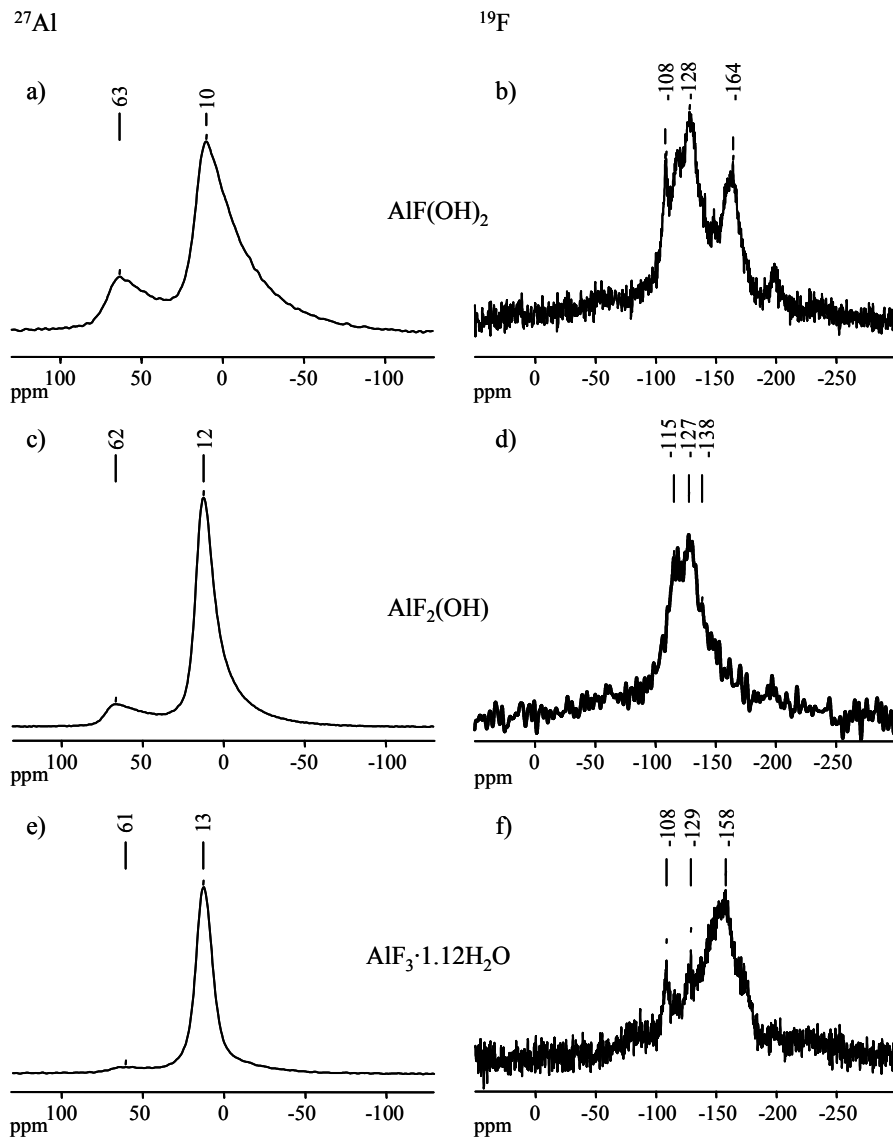
**Abbildung 3-7:** DTA-TG-Aufnahmen von (a)  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ , (b)  $\text{AlF}_2(\text{OH})$  und (c)  $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{ H}_2\text{O}$ . Alle Messungen erfolgten in Pt-Tiegeln in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre mit einer Heizrate von 10°C/min. Für die Aufnahme von  $\text{AlF}_2(\text{OH})$  (b) wurde eine andere Auftriebskurve (Korund– anstelle von Pt-Tiegel) für die Messung der DTA verwendet.

Der Verlauf der Thermogravimetriekurven (TG) aller drei Verbindungen ist sehr ähnlich. In einem Temperaturbereich von etwa 80–600°C findet die Entwässerung bzw. die Kondensation der OH-Gruppen statt (Abbildung 3-7, a–c, erste Stufe TG-Kurve). Die gemessenen Massenverluste der Verbindungen sind in guter Übereinstimmung mit den theoretisch zu erwartenden Werten ( $\text{AlF}(\text{OH})_2$  gemessen: 25.6%, theoretisch: 22.5%;  $\text{AlF}_2(\text{OH})$  gemessen: 14.9%, theoretisch: 10.9%;  $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{ H}_2\text{O}$  gemessen: 19.9%, theoretisch: 19.4%). Die

leichten Abweichungen der gemessenen von den theoretischen Werten sind durch die beginnende Pyrohydrolyse und der damit verbundenen HF- und  $\text{HAlF}_4$ -Abgabe zu erklären [50]. Die zweite Stufe der TG-Kurven zeigt die Sublimation von  $\text{AlF}_3$  an. Die Temperatur, bei der die Verdampfung von  $\text{AlF}_3$  stattfindet, steigt mit dem Fluoridgehalt der Ausgangsverbindung an. Beim  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  findet die Sublimation von  $\text{AlF}_3$  schon bei  $1082^\circ\text{C}$  statt, während sie beim  $\text{AlF}_2(\text{OH})$  bei etwa  $1120^\circ\text{C}$  und beim  $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{ H}_2\text{O}$  bei  $1160^\circ\text{C}$  auftritt. Dieses Verhalten ist mit der sinkenden strukturellen Störung der Phasen erklärbar. Vom  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  über  $\text{AlF}_2(\text{OH})$  zum  $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{ H}_2\text{O}$  werden die Linienbreiten der NMR Spektren immer schmaler, ein Beweis für die Abnahme struktureller Variationen der Phasen (Abbildung 3-3). Zum Vergleich, das kristalline  $\alpha\text{-AlF}_3$  sublimiert bei etwa  $1250^\circ\text{C}$ . Die DTA-Kurven der Proben  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  und  $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{ H}_2\text{O}$  zeigen exotherme Effekte bei  $772^\circ\text{C}$  ( $\text{AlF}(\text{OH})_2$ , Abbildung 3-7, a) bzw. bei  $557^\circ\text{C}$  ( $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{ H}_2\text{O}$ , Abbildung 3-7, c). Dieser thermische Effekt ist abhängig vom Fluoridgehalt der Probe. Mit steigendem Fluoridgehalt tritt der Peak früher auf. Menz et al. konnten diese exothermen Effekte der Kristallisation von *ht*- $\text{AlF}_3$  zuordnen [50, 144]. Bei der DTA-Kurve von  $\text{AlF}_2(\text{OH})$  (Abbildung 3-7, b) ist der Kristallisationspeak aufgrund der ungünstigen Basislinienform (andere Auftriebskurve) bei etwa  $650^\circ\text{C}$  nur erahnbar [56].

### 3.2.3 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die MAS NMR Spektroskopie liefert Informationen über lokale Strukturelemente der getemperten Aluminium(hydroxid)fluoride in Korrelation mit ihrer chemischen Zusammensetzung. In Abbildung 3-8 sind die  $^{27}\text{Al}$  und  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren der getemperten Aluminium(hydroxid)fluoride gezeigt. Das  $^{27}\text{Al}$  Spektrum von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  (Abbildung 3-8, a) zeigt zwei breite Signale bei 63 ( $\text{AlO}_4$ ) und 10 ppm ( $\text{AlO}_6$ ). Beide Signale sind typisch für Übergangsaluminiumoxide in Spinellstruktur und bestätigen das Ergebnis der Röntgenbeugung [79, 134]. Der asymmetrische Abfall des Signals bei 10 ppm im Hochfeldbereich des Spektrums zeigt einen hohen Grad an struktureller Störung in der Probe an und überlagert das Signal von Korund bei etwa 14 ppm [134]. Das Fehlen von (intensiven) Signalen im Bereich von -15–8 ppm zeigt, dass der Anteil an eventuellen  $\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaedern in der Probe sehr gering ist [49]. Dieses Ergebnis wird durch das  $^{19}\text{F}$  Spektrum bestätigt (Abbildung 3-8, b). Es sind zwar noch Fluorsignale detektierbar, aber die Intensität der Signale ist sehr gering (extrem schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis). Die Lage der Signale in einem Bereich von -108 bis -164 ppm deutet die Existenz von Resten von  $\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaedern mit  $x = 1\text{--}5$  an [49, 135].



**Abbildung 3-8:**  $^{27}\text{Al}$  und  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  (a, b),  $\text{AlF}_2(\text{OH})$  (c, d) und  $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{H}_2\text{O}$  (e, f) nach Temperung bei  $900^\circ\text{C}$  in feuchter Luft. Gezeigt sind jeweils die zentralen Übergänge der Signale. Die Probenrotation betrug 25 kHz,  $\text{NS} (^{27}\text{Al}) = 3600\text{--}4000$ ,  $\text{NS} (^{19}\text{F}) = 64$ .

Das getemperte  $\text{AlF}_2(\text{OH})$  besitzt ähnliche  $^{27}\text{Al}$  und  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren (Abbildung 3-8, c und d). Die zwei detektierbaren  $^{27}\text{Al}$  Signale bei 62 und 12 ppm zeigen wieder das Vorhandensein von Übergangsaluminiumoxiden an. Die Intensität des Signals für  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder bei 62 ppm ist aber geringer als im Spektrum von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ . Das Maximum des Hauptsignals bei 12 ppm ist ein wenig tieffeldverschoben und näher am zu erwartenden Wert für Korund. Die Signalform ist weniger asymmetrisch als beim  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  aber ein Abfall im Tieffeldbereich ist weiterhin sichtbar. Die verringerte Linienbreite und die Signallage bei 12 ppm zeigen einen höheren Anteil an sechsfach sauerstoffkoordinierten Oktaedern in Korundstruktur als im  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  an. Das  $^{19}\text{F}$  Spektrum von  $\text{AlF}_2(\text{OH})$  zeigt Signale in einem



engen Bereich von -115 bis -138 ppm. Das Signal/Rausch-Verhältnis ist trotz des höheren Fluoridgehaltes der Ausgangsverbindung schlecht, die Signale also wenig intensiv. Die Lage der Signale deutet auf Reste von  $\text{AlF}_2\text{O}_3$ -Oktaedern hin [49, 135]. Das  $^{27}\text{Al}$  Spektrum von getempertem  $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{ H}_2\text{O}$  zeigt erneut zwei Signale (Abbildung 3-8, c). Ein Signal bei 61 ppm wird von  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern gebildet und ist sehr schwach. Es zeigt Reste von Übergangsaluminiumoxiden in der Probe an, die in der Röntgenbeugung nicht mehr detektiert werden können (Abbildung 3-4, 1a). Das Hauptsignal bei 13 ppm ist vergleichsweise schmal und besitzt nur einen geringen asymmetrischen Abfall im Hochfeldbereich des Spektrums. Das Maximum dieses Signals ist erneut tieffeldverschoben und entspricht dem Wert für Korund [134]. Trotz des höchsten Fluoridgehaltes der Ausgangsverbindung sind die Signalintensitäten im  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektrum von  $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{ H}_2\text{O}$  sehr klein. Die Peaks im Bereich von -108 bis -158 ppm zeigen Reste von  $\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaedern mit  $x = 1-5$  an [49, 135].

### 3.2.4 Zusammenfassung

Die MAS NMR Spektren der getemperten Aluminium(hydroxid)fluoride zeigen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenbeugung und der DTA einen Trend: Je geringer der Fluoridgehalt der Ausgangsverbindung ist, desto weniger Korund wird gebildet. Der Grund für dieses Verhalten ist die stattfindende Pyrohydrolyse der Al-F-Bindungen. Im  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  sind weniger Al-F-Bindungen vorhanden als im  $\text{AlF}_2(\text{OH})$  oder im  $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{ H}_2\text{O}$ . Dementsprechend können auch weniger Bindungen vom Wasser aus der Gasatmosphäre angegriffen werden. Somit ist die erzeugte Störung der lokalen Struktur durch die Pyrohydrolyse im  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  geringer als in den Verbindungen mit höherem Fluoridgehalt. Da aber Reaktionen besonders gut an solchen Störstellen ablaufen, ist die Phasenumwandlung zu den gebildeten Übergangsaluminiumoxiden in Defektspinellstruktur beim  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  langsamer. Zusätzlich ist wegen des ohnehin kleineren Fluoridgehaltes von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  die Wirkung von noch nicht hydrolysiertem Aluminium(hydroxid)fluorid als Mittel zur Absenkung der Phasentransformationstemperatur geringer [14, 15, 108, 117, 118]. Die beste, nahezu vollständige Korundbildung findet deswegen beim Tempern von  $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{ H}_2\text{O}$  statt. Durch die Pyrohydrolyse werden nahezu alle Bindungen im Festkörper durch das Wasser aus der Gasatmosphäre angegriffen und die Zahl der gebildeten Störstellen ist am höchsten. Noch nicht hydrolysiertes Aluminiumfluorid kann als Mittel zur Absenkung der Phasentransformationstemperatur dienen und beschleunigt so die Korundbildung zusätzlich. Dass die Proben nach der Temperung an feuchter Luft (nahezu) fluoridfrei sind, liegt aber

auch an der Sublimation von sich bildendem  $\alpha$ -AlF<sub>3</sub>. Die Partikelgrößen der  $\alpha$ -AlF<sub>3</sub>-Kristallite sind so klein, dass die Sublimation schon bei vergleichsweise tiefen Temperaturen von unter 800°C stattfindet [14]. Die Temperung von Aluminium(hydroxid)fluoriden in feuchter Luft führt also über die Bildung von Übergangsaluminiumoxiden zu gut kristallinen Korund-Phasen bei vergleichsweise tiefen Temperaturen.

### 3.3 Aluminium(hydr)oxidfluoride „AlFO“

Wie durch die DTA-TG-Aufnahmen im vorangegangenen Abschnitt gezeigt wurde, läuft die Entwässerung der Aluminium(hydroxid)fluoride in einem zweistufigen Prozess ab (Abbildung 3-7). Damit unterscheiden sich die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten amorphen Proben von kristallinen Verbindungen in Pyrochlorstruktur, die in einer einstufigen, kontinuierlichen Reaktion zu Aluminiumoxid und –fluorid abgebaut werden. In diesem Abschnitt werden die Struktur und die Eigenschaften der nach Temperung bis 300 und 500°C (erste Stufe der TG-Kurve, Abbildung 3-7) gebildeten Phasen diskutiert [64].

Die Existenz von kristallinem Aluminiumoxidfluorid war lange Zeit umstritten. Die analogen halogenierten Verbindungen des Typs  $\text{AlOX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) sind zwar relativ einfach zugänglich, aber diese Reaktionen waren nicht auf die Synthese von AlFO übertragbar [56]. Die von Johnson und Siegel durch die Reaktion von  $\text{AlOBr}$  mit  $\text{BrF}_3$  synthetisierten Verbindungen konnten nicht reproduziert werden [56]. Lange Zeit waren Aluminiumoxidfluoride nur durch Matrixisolationsexperimente als Moleküle zugänglich [149]. In neuerer Zeit wurden aber zwei kristalline Modifikationen von AlFO als Nebenprodukte bei Reaktionen in Salzschnmelzen gefunden [59, 60].

Durch die vorsichtige Entwässerung von amorphen Aluminiumhydroxidfluoriden bei Temperaturen von 300°C und 500°C sind nun auch amorphe Aluminium(hydr)oxidfluoride darstellbar. In Tabelle 3-4 sind die Ergebnisse der Elementaranalyse und der BET-Oberflächenmessungen zusammengefasst. Wie anhand der Daten aus Tabelle 3-4 zu sehen ist, führt die thermische Behandlung der Aluminiumhydroxidfluoride nicht nur zur Entwässerung der Proben, sondern auch zu einer Veränderung der Probenmorphologie. Die BET-Oberflächen der Proben werden durch das Entwässern kleiner und die Porenart ändert sich wegen steigender Porendurchmesser von meso- zu makroporös. Die durch die DTA bestimmten Masseverluste stimmen sehr gut mit den bei einer vollständigen Entwässerung auftretenden theoretischen Massenverlusten überein (siehe Abschnitt 3.2.2). Die Entwässerung der Aluminiumhydroxidfluoride führt also zu hoch gestörten, röntgenamorphen Aluminium(hydr)oxidfluorid-Phasen der formalen Zusammensetzung „AlFO“ bzw. „ $\text{AlF}_2\text{O}_{0.5}$ “. Die Wasserabgabe der Proben durch die Kondensation der OH-Gruppen führt zu einem Anstieg des relativen Gehaltes an Al und F, und zu einer Abnahme des relativen Gehaltes an H. Durch den ohnehin geringen Masseanteil von Wasserstoff in den Proben, sind

die H-Werte der entwässerten Proben mit einem großen Fehler behaftet und dürfen nicht überinterpretiert werden.

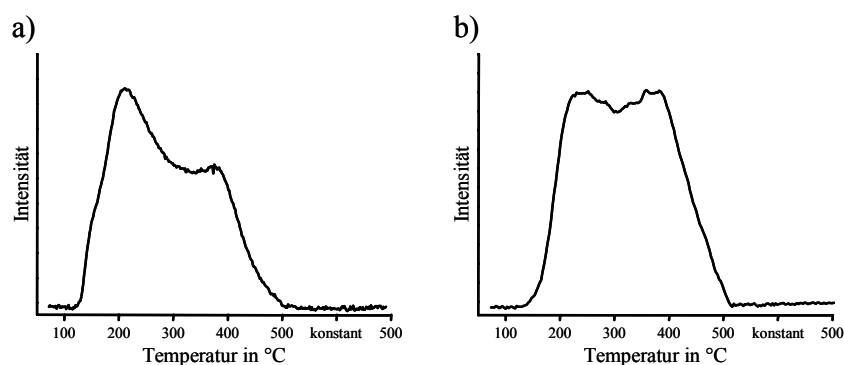
**Tabelle 3-4:** Übersicht der Ergebnisse der Elementaranalyse, BET-Oberflächen, Porendurchmesser und -typen sowie der Zusammensetzungen der Aluminium(hydr)oxidfluoride.

Probenname	Al[wt%]	F[wt%]	H[wt%]*	BET-Oberfläche	Porentyp	Porendurchmesser
AlF(OH) <sub>2</sub>	33.9	22.7	2.6±1	495 m <sup>2</sup> /g	mesoporös	30 Å
AlF(OH) <sub>2</sub> -300	37.1	24.1	0.6±2	154 m <sup>2</sup> /g	makroporös	150 Å
AlF(OH) <sub>2</sub> -500	41.2	25.5	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
AlF <sub>2</sub> (OH)	31.2	45.3	1.4±1	502 m <sup>2</sup> /g	mesoporös	90 Å
AlF <sub>2</sub> (OH)-300	33.8	41.7	0.9±2	133 m <sup>2</sup> /g	makroporös	300 Å
AlF <sub>2</sub> (OH)-500	35.8	43.5	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

n.b.: nicht bestimmt; \*: Die Werte für Wasserstoff sind nahe am Detektionslimit; AlF<sub>x</sub>(OH)<sub>3-x</sub>-300 bzw. AlF<sub>x</sub>(OH)<sub>3-x</sub>-500: bei 300°C bzw. 500°C im Argongasstrom entwässerte Proben.

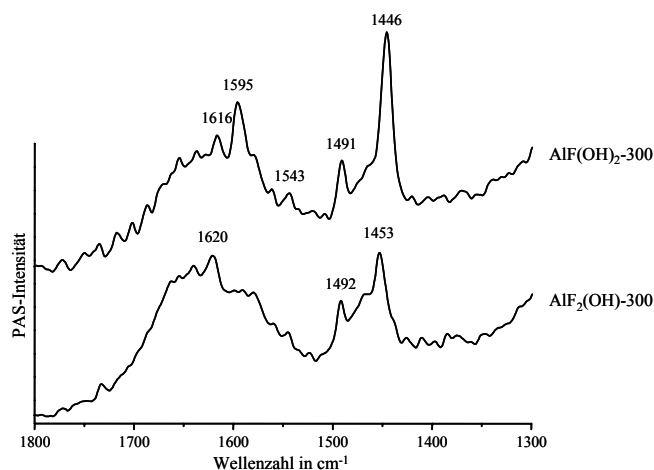
### 3.3.1 Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak

Durch die Temperung bei 300°C bzw. 500°C verlieren die Proben nicht nur Wasser, sondern wegen der Pyrohydrolyse auch Fluorid in Form von HF und HAlF<sub>4</sub> [30, 50]. Durch die Kondensation der OH-Gruppen kommt es wegen des Abbaus des Wasserstoffbrückennetzwerkes und der Bildung von unterkoordinierten Aluminiumionen zu einer starken Umordnung der lokalen Strukturen der Proben.



**Abbildung 3-9:** Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak (NH<sub>3</sub>-TPD) von (a) AlF(OH)<sub>2</sub>-300 und (b) AlF<sub>2</sub>(OH)-300.

Vor allem die Bildung von vier- und fünffach koordinierten Aluminiumionen ist für die sehr starke *Lewis*-Acidität der Proben verantwortlich. Die  $\text{NH}_3$ -TPD Kurven von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -300 und  $\text{AlF}_2(\text{OH})$ -300 zeigen deutlich die Anwesenheit sehr starker saurer Zentren (Abbildung 3-9). Beide Kurven zeigen intensive Maxima der Ammoniakdesorption bei  $\sim 200^\circ\text{C}$  und  $\sim 375^\circ\text{C}$ . Diese Temperaturen sind typisch für die Desorption von Ammoniak von mittelstarken ( $200^\circ\text{C}$ ) und sehr starken ( $375^\circ\text{C}$ ) sauren Zentren [44, 150]. Die Unterscheidung zwischen *Lewis*- und *Brønsted*-sauren Zentren gelingt durch die TPD mit Ammoniak als Sondenmolekül nicht. Deswegen wurden Photoakustik-FTIR-Spektren von pyridinbeladenem  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -300 und  $\text{AlF}_2(\text{OH})$ -300 gemessen. Pyridin kann als relativ starke Base gut mit unterschiedlich starken *Lewis*-sauren Zentren wechselwirken und bildet an *Brønsted*-sauren Zentren Pyridiniumionen. Die Wechselwirkung an den sauren Zentren führt zu einer Veränderung der Kraftkonstanten der Ringschwingungen und damit zur Verschiebung von Schwingungen in Abhängigkeit der Stärke und der Art des sauren Zentrums.

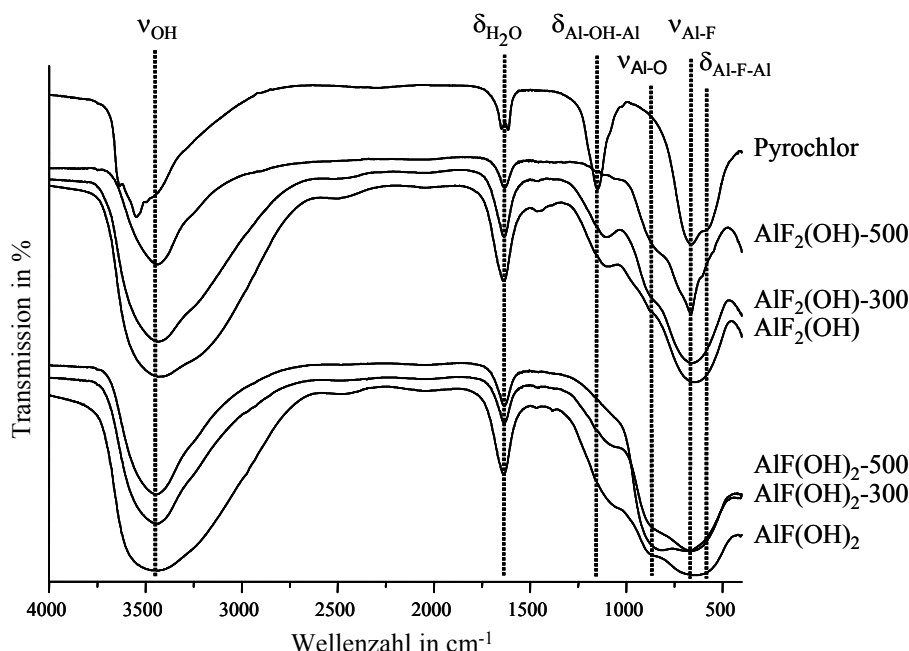


**Abbildung 3-10:** Photoakustik-FTIR-Spektren von pyridinbeladenem  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -300 und  $\text{AlF}_2(\text{OH})$ -300.

Die Photoakustik-FTIR-Spektren der pyridinbeladenen Aluminium(hydr)oxidfluoride zeigen fünf ( $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -300) bzw. drei ( $\text{AlF}_2(\text{OH})$ -300) starke Banden (Abbildung 3-10). Die Banden bei etwa 1450, 1490 und  $1620\text{ cm}^{-1}$  zeigen deutlich koordinativ an *Lewis*-saure Zentren gebundenes Pyridin an. Die leichten Verschiebungen der Banden im Spektrum von  $\text{AlF}_2(\text{OH})$ -300 zu höheren Wellenzahlen werden durch die höhere *Lewis*-Acidität verursacht und bestätigen die Ergebnisse der  $\text{NH}_3$ -TPD. Die Bande bei  $1543\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -300 wird durch an der Oberfläche adsorbierte Pyridiniumionen hervorgerufen und zeigt somit das Vorhandensein von (wenigen) *Brønsted*-sauren Zentren (OH-Gruppen) an. Die Bande bei  $1595\text{ cm}^{-1}$  entspricht einer Ringschwingung von freiem Pyridin [151].

### 3.3.2 Infrarotspektroskopie

Neben der differentiellen Thermoanalyse wurde die Entwässerung der Proben auch FTIR-spektroskopisch untersucht. In Abbildung 3-11 sind die entsprechenden Spektren von bei 180°C, 300°C und 500°C getrocknetem  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  und  $\text{AlF}_2(\text{OH})$  gezeigt.



**Abbildung 3-11:** FTIR-Spektren von  $\text{AlF}_2(\text{OH})$ ,  $\text{AlF}_2(\text{OH})$ -300,  $\text{AlF}_2(\text{OH})$ -500,  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ ,  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -300,  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -500 und  $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Pyrochlorstruktur) als KBr-Presslinge.  $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x} \cdot \text{H}_2\text{O}$  in Pyrochlorstruktur dient als kristalline Referenzsubstanz.

Die FTIR-Spektren der amorphen Verbindungen besitzen alle breite  $\nu_{\text{OH}}$ -Banden, welche eine eindeutige Interpretation erschweren. Offenbar werden sie durch verschiedene OH- und  $\text{H}_2\text{O}$ -Spezies verursacht. Mit steigender Temperatur sinken aber die Intensitäten der Banden der OH-Streckschwingung bei etwa 3400  $\text{cm}^{-1}$  und die der Deformationsschwingung von Wasser ( $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ ) [58, 130]. Die Deformationsschwingung von Al–OH–Al-Gruppen, die an Wasserstoffbrückennetzwerken mit  $\text{H}_2\text{O}$  beteiligt sind, sind bei etwa 1100  $\text{cm}^{-1}$  sichtbar. Diese Schwingung ist im  $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x} \cdot \text{H}_2\text{O}$  besonders ausgeprägt [58, 130]. Die FTIR-Spektren von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  und  $\text{AlF}_2(\text{OH})$  sind in Abschnitt 3.1.1 besprochen und nur der Vollständigkeit halber noch einmal aufgeführt. Das Spektrum von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -300 zeigt im Vergleich zu  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  eine deutliche Abnahme der Intensitäten der Banden für OH-Gruppen (3500, 1100 und 830  $\text{cm}^{-1}$ ) und Wasser (1600  $\text{cm}^{-1}$ ). Die Intensitäten der restlichen Schwingungsbanden bleiben dagegen nahezu unverändert. Die Entwässerung von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  bei 500°C

( $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -500) führt zu einer weiteren Abnahme der Intensitäten der OH- und Wasserbanden. Besonders die Intensität der Al–OH–Al-Biegeschwingung bei etwa  $1100\text{ cm}^{-1}$  ist im Vergleich zu den Al–F-Schwingungen ( $\nu_{\text{Al-F}}$ ,  $\delta_{\text{Al-F-Al}}$ ) zurückgegangen. Die Entwässerung von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  bei  $500^\circ\text{C}$  führt, wie schon beim  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -300, zu einer Erhöhung der Ordnung der lokalen Struktur. Diese Ordnungserhöhung ist an der Verschmälerung der Banden der Al–F–Al-Biegeschwingungen bei etwa  $600\text{ cm}^{-1}$  sichtbar, denn gerade die Lage dieser Bande ist sehr winkelabhängig [136].

Die FTIR-Spektren von  $\text{AlF}_2(\text{OH})$ ,  $\text{AlF}_2(\text{OH})$ -300 und  $\text{AlF}_2(\text{OH})$ -500 sind dem von  $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}\cdot\text{H}_2\text{O}$  in Pyrochlorstruktur sehr ähnlich. Wegen des im Vergleich zu den  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -Proben kleineren OH-Gehaltes sind die Intensitäten der Al–O-Streckschwingung bei etwa  $830\text{ cm}^{-1}$  von vornherein geringer. Sogar das FTIR Spektrum von  $\text{AlF}_2(\text{OH})$  zeigt bei  $830\text{ cm}^{-1}$  nur eine kleine Schulter. Die Entwässerung bei  $300^\circ\text{C}$  führt zu einer Verringerung der Intensitäten der OH- und Wasserbanden. Die Schwingungsbanden von  $\text{AlF}_2(\text{OH})$ -300 werden im Vergleich zum Spektrum von  $\text{AlF}_2(\text{OH})$  schmaler. Dies ist ein Beleg für eine leichte Erhöhung der Ordnung der lokalen Struktur der immer noch amorphen Probe. Das Spektrum der bei  $500^\circ\text{C}$  entwässerten Probe ( $\text{AlF}_2(\text{OH})$ -500) zeigt eine weitere Intensitätsverringerng der OH- und Wasserschwingungsbanden. Die Bande der Al–OH–Al-Biegeschwingung ist nahezu verschwunden. Die Banden der Al–F-Streck- und der Al–F–Al-Biegeschwingung sind sehr schmal, was auf die höchste Ordnung der lokalen Struktur dieser Probe schließen lässt. Offensichtlich beginnt bei dieser Temperatur schon die Dismutierung von  $\text{AlF}_2(\text{OH})$ -500 in fluorreiche und fluorarme Phasen.

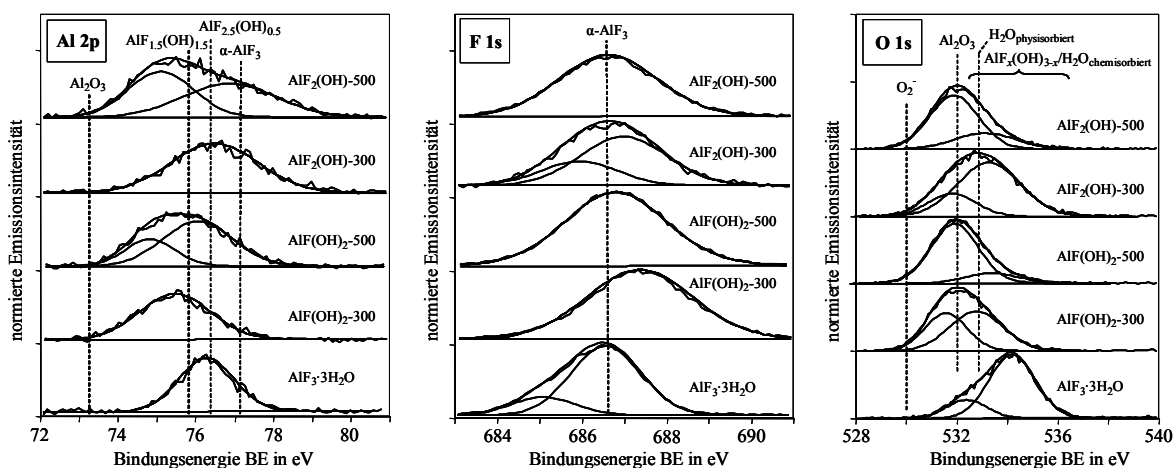
Aufgrund des Spektrometeraufbaus war es nicht möglich, die Proben unter Luftausschluss zu vermessen. Das ist der Grund, warum die Proben auch nach dem Entwässern bei  $500^\circ\text{C}$  noch OH- und Wasserbanden zeigen, denn die getemperten Proben nehmen sehr schnell Feuchtigkeit aus der Luft auf (etwa 1 Mol-% innerhalb einer Stunde).

### 3.3.3 Photoelektronenspektroskopie

Die röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS) ist eine Methode zur Analyse der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche von Proben. Die Informationstiefe der XPS ist dabei abhängig von der kinetischen Energie der Photoelektronen. Röntgenstrahlung kann zwar ohne Weiteres einige Millimeter in die Probe eindringen, aber die Ausdringtiefe (bestimmt durch die mittlere freie Weglänge) der Photoelektronen ist bei anorganischen Verbindungen auf 1–3 nm beschränkt [152].

Für die XPS-Messungen der amorphen Aluminium(hydr)oxidfluoride wurden die kristallinen Verbindungen  $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\alpha\text{-AlF}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{AlF}_{2.5}(\text{OH})_{0.5}$  (HTB) und  $\text{AlF}_{1.5}(\text{OH})_{1.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$  in Pyrochlorstruktur als Referenzsysteme verwendet [42, 153, 154, 155]. In Abbildung 3-12 sind die Al 2p, F 1s und O 1s XPS-Spektren von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -300,  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -500,  $\text{AlF}_2(\text{OH})$ -300 und  $\text{AlF}_2(\text{OH})$ -500 gezeigt.

Das Al 2p Spektrum von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -300 besteht aus einem breiten Signal. Das Maximum dieses Signals liegt bei 75.5 eV und entspricht einer mittleren Zusammensetzung der Probe von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  [153]. Die im Vergleich zu kristallinem  $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  starke Linienverbreiterung beim  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -300 ist auf das Vorhandensein einer Reihe von verschiedenen Aluminium-Spezies mit unterschiedlichen lokalen chemischen Umgebungen zurückzuführen. Trotz der ähnlichen Signallage des Al 2p Peaks zu der von  $\text{AlF}_{2.5}(\text{OH})_{0.5}$  oder  $\text{AlF}_{1.5}(\text{OH})_{1.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$  in Pyrochlorstruktur, scheint  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -300 eine andere lokale Struktur aufzuweisen, denn die F 1s Bindungsenergie ist beim  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -300 wesentlich höher. Das Maximum der F 1s Emission liegt bei ungewöhnlich hohen 687.5 eV [153]. Auch das F 1s Spektrum besitzt eine große Linienbreite aufgrund der Amorphizität der Verbindung. Das O 1s Spektrum von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -300 wird durch zwei verschiedene Sauerstoff-Spezies gebildet. Das Signal bei tieferen Bindungsenergien liegt in der Nähe von Emissionsmaxima von O(H)-Gruppen wie sie von  $\text{AlO}_6$ -Oktaedern in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (531.6 eV) [153, 156] oder  $\text{AlOOH}$  (531.5 eV) [153, 157] gebildet werden. Die zweite Emissionskurve wird wahrscheinlich durch O(H)-Gruppen gebildet, die geminal zu Fluorid sind.



**Abbildung 3-12:** Al 2p, F 1s und O 1s XPS-Detailspektren von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -300,  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -500,  $\text{AlF}_2(\text{OH})$ -300,  $\text{AlF}_2(\text{OH})$ -500 und  $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (als Referenz). Die Anregung erfolgte mit Al  $K_{\alpha}$ -Strahlung.



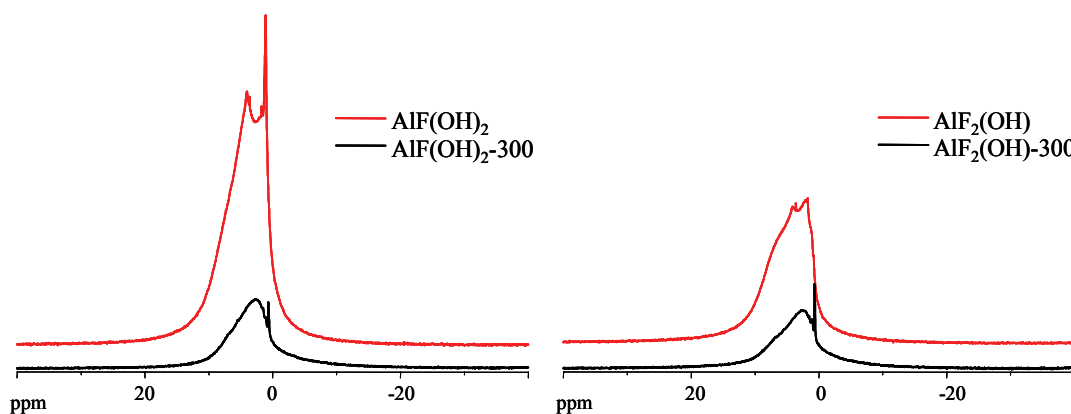
Nach dem Tempern auf 500°C verschiebt sich das Maximum der Al 2p Emission von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -500 zu höheren Bindungsenergien. Durch die Entwässerung steigen die relativen Gehalte an elektronegativen Fluorid und Sauerstoff (in Form von Oxid) in der Probe an. Die Entfaltung dieses Signals zeigt die Dismutierung von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -500 in Aluminium(hydr)oxidfluorid-Phasen mit mehr und weniger Fluoridgehalt. Durch die Entfernung von OH-Gruppen aus  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -500 kommt es zu einer Verkleinerung der  $\text{Al}(\text{F}/\text{O}(\text{H}))$ -Polyeder. Aus diesem Grund steigt die Ladungsdichte um die verschiedenen Fluor-Spezies an und es kommt, nach Gleichung 16, zu der beobachteten Verschiebung des Maximums des F 1s Signals zu kleineren Bindungsenergien ähnlich denen von  $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . Die Ergebnisse der O 1s Messung von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -500 bestätigen die Al 2p und F 1s Spektren. Der Gehalt an Sauerstoff-Spezies mit ähnlichen Bindungsenergien wie in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{AlOOH}$  steigt aufgrund der Bildung von  $\text{AlF}_x\text{O}(\text{H})_y$ -Spezies an. Das zweite Signal bei sehr hohen O 1s-Bindungsenergien könnte durch stark polarisierte O(H)-Gruppen in Spezies wie  $\text{AlF}_2\text{O}(\text{H})_x$  gebildet werden.

Das breite Al 2p Spektrum von  $\text{AlF}_2(\text{OH})$ -300 kann durch eine einzelne Linie reproduziert werden. Das Maximum der Emission ist, verglichen mit  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -300, aufgrund des höheren Fluoridgehaltes von  $\text{AlF}_2(\text{OH})$ -300 zu höheren Bindungsenergien verschoben. Das breite F 1s Spektrum kann durch die Überlagerung von zwei Signalen beschrieben werden. Das Maximum des Signals bei höheren Bindungsenergien ist dem Signal von  $\alpha\text{-AlF}_3$  ähnlich. Allerdings ist es sehr viel breiter aufgrund der Verteilung unterschiedlicher AlF-Spezies. Das Emissionsmaximum bei tieferen Bindungsenergien lässt vermuten, dass Ladungsdichte von geminalen O(H)-Gruppen auf Fluorid übertragen wird und sich somit die Bindungsenergie des F 1s-Elektrons erniedrigt. Das O 1s Spektrum von  $\text{AlF}_2(\text{OH})$ -300 zeigt Signale von polarisierten O(H)-Gruppen bei höherer Bindungsenergie und die Existenz von  $\text{AlF}_x\text{O}(\text{H})_y$ .

Die Entwässerung von  $\text{AlF}_2(\text{OH})$  bei 500°C führt zur Dismutierung in sauerstoffreiche  $\text{AlF}_x\text{O}(\text{H})_y$ - und fluorreiche  $\text{AlF}_2\text{O}(\text{H})_x$ -Phasen, sichtbar im entfalteten Al 2p Spektrum. Wegen des höchsten relativen Fluorgehaltes von  $\text{AlF}_2(\text{OH})$ -500 liegt das Maximum des F 1s Spektrums bei der kleinsten Bindungsenergie. Das O 1s Spektrum bestätigt die Dismutierung und zeigt als Folge der Entwässerung eine Verringerung der Emissionsintensität von polarisierten O(H)-Gruppen. Dieses Signal bei höheren Werten der Bindungsenergie wird von sauerstoffarmen  $\text{AlF}_2\text{O}(\text{H})_x$ -Spezies verursacht. Der Intensitätsanstieg des Signals bei kleinerer Bindungsenergie wird durch die Bildung von O(H)-Spezies verursacht, die wie in  $\text{AlO}_6$ -Oktaedern in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{AlOOH}$  vorliegen.

### 3.3.4 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Da die Photoelektronenspektroskopie trotz der geringen Partikelgrößen der untersuchten Aluminium(hydr)oxidfluoride vor allem die chemische Zusammensetzung der Oberfläche abbildet, wurde zur Untersuchung des Festkörpers die MAS NMR Spektroskopie verwendet. Ein Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit,  $^1\text{H}$  Spektren aufzunehmen und somit direkt den Grad der Entwässerung verfolgen zu können. Weder die FTIR– (aufgrund der Messbedingungen konnten nur Spektren an Luft gemessen werden) noch die XPS-Messungen erlauben bei den Aluminium(hydr)oxidfluoriden die eindeutige Unterscheidung zwischen Oxid und OH-Gruppen. In Abbildung 3-13 sind die normierten  $^1\text{H}$  MAS NMR Spektren von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ ,  $\text{AlF}(\text{OH})_2\text{-300}$ ,  $\text{AlF}_2(\text{OH})$  und  $\text{AlF}_2(\text{OH})\text{-300}$  gezeigt. Das  $^1\text{H}$  Spektrum von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  hat erwartungsgemäß die größte Intensität und wird durch die Überlagerung mehrerer Peaks gebildet. Die schmalen Peaks zwischen 1 und 2 ppm sind typisch für unverbrückte OH-Gruppen, während das Signal bei 8 ppm stark verbrückte Protonen anzeigt [49]. Die Entwässerung von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  bei  $300^\circ\text{C}$  führt zu einem starken Rückgang der Intensitäten der Signale. Die Peaks bei 1 und 2 ppm zeigen die Anwesenheit von unverbrückten OH-Gruppen auch nach dem Tempern. Das Maximum des breiten Signals liegt bei 3 ppm und zeigt, wie auch die Schulter bei 5 ppm, Reste von  $\text{Al}(\text{F}/\text{OH})_x$ -Polyedern mit unterschiedlichen OH-Gehalten. Die Schulter bei 7 ppm steht für stark verbrückte OH-Gruppen. Insgesamt wird das Spektrum von Signalen physisorbierten Wassers überlagert, was eine genaue Zuordnung erschwert.

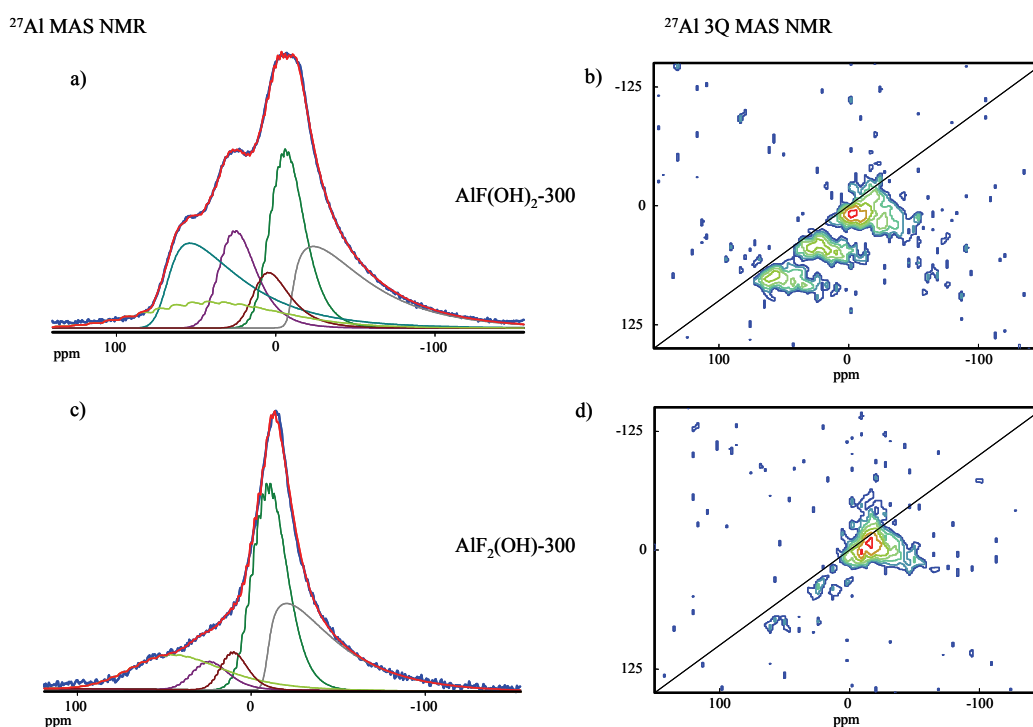


**Abbildung 3-13:** Normierte  $^1\text{H}$  MAS NMR Spektren von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ ,  $\text{AlF}(\text{OH})_2\text{-300}$ ,  $\text{AlF}_2(\text{OH})$  und  $\text{AlF}_2(\text{OH})\text{-300}$ . Die Probenrotation betrug 25 kHz.

Das  $^1\text{H}$  NMR Signal von  $\text{AlF}_2(\text{OH})$  ist wegen des, im Vergleich zum  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ , geringeren OH-Gehaltes weniger intensiv. Auch dieses Spektrum wird durch die Überlagerung mehrerer Signale gebildet. Die schmalen Peaks bei 1 und 2 ppm zeigen wieder unverbrückte OH-

Gruppen. Das Signal bei 4 ppm kann von eingelagertem Wasser oder  $\text{Al}(\text{F}/\text{OH})_6$ -Oktaedern mit unterschiedlichem OH-Gehalt erzeugt werden. Die Schulter bei 7 ppm zeigt stark verbrückte OH-Gruppen an. Die Entwässerung führt wieder zu einer deutlichen Intensitätsabnahme der  $^1\text{H}$  Signale. Auffällig ist, dass der Gehalt an Protonen in beiden entwässerten Proben ähnlich ist. Auch die Signallagen und somit die Zuordnung zu unterschiedlichen OH-Spezies sind sehr ähnlich. Der Gehalt an Protonen ist im  $\text{AlF}_2(\text{OH})$ -300 etwas geringer aber die Anzahl an terminalen OH-Gruppen ist höher als im  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -300. Die  $^1\text{H}$  MAS NMR Spektren der Verbindungen  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -300 und  $\text{AlF}_2(\text{OH})$ -300 zeigen, dass schon die Temperung bei 300°C zu einer weitgehenden Entwässerung durch die Kondensation der OH-Gruppen führt.

In Abbildung 3-14 sind die  $^{27}\text{Al}$  Spektren von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -300 (a) und  $\text{AlF}_2(\text{OH})$ -300 (c) gezeigt. Das Spektrum von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -300 ist dem von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  (Abbildung 3-3) sehr ähnlich und wird auch von mindestens drei zentralen Signalen gebildet.



**Abbildung 3-14:**  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR und  $^{27}\text{Al}$  3Q MAS NMR Spektren von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -300 (a und b) und  $\text{AlF}_2(\text{OH})$ -300 (c und d). Gezeigt sind die zentralen Übergänge und bei den  $^{27}\text{Al}$  MAS Spektren zusätzlich mögliche Zerlegungen (farbige Linien) und die resultierenden Einhüllenden (rot). Die Rotationsfrequenzen betrugen 25 kHz, die Diagonale in den gescherten 3Q MAS NMR Spektren repräsentiert die Achse der chemischen Verschiebung.

Die Maxima dieser Signale liegen bei -7 ppm ( $\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaeder), 26 ppm ( $\text{AlF}_x\text{O}_{5-x}$ ) und 54 ppm ( $\text{AlF}_x\text{O}_{4-x}$ -Tetraeder) [30, 49, 133, 158]. Die Entwässerung von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  führt aber zu einer Intensitätssteigerung der Signale bei 26 und 54 ppm. Das  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spektrum von  $\text{AlF}_2(\text{OH})$ -300 wird von einem asymmetrischen Signal mit einem Maximum bei -14 ppm ( $\text{AlF}_3\text{O}$ ) dominiert. Die Hochfeldverschiebung des zentralen Signals ist die Folge des höheren Fluorgehaltes  $\text{AlF}_2(\text{OH})$ -300. Die schwach ausgeprägten breiten Schultern bei 57 ppm und 26 ppm zeigen die Existenz weiterer Aluminium-Spezies mit den Koordinationszahlen fünf ( $\text{AlF}_x\text{O}_{5-x}$ ) und vier ( $\text{AlF}_x\text{O}_{4-x}$ -Tetraeder) an [30, 49, 133, 158]. Die Intensität dieser Signale ist verglichen mit  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -300 stark reduziert. Offensichtlich führt der höhere Fluorgehalt der Probe zu einem Anstieg der Zahl oktaedrisch koordinierter Aluminiumzentren.

Die Signale beider Spektren sind breit und asymmetrisch. Das liegt nicht nur an der Überlagerung von Signalen verschieden koordinierter Aluminium-Spezies, sondern auch an unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen der jeweiligen Polyeder. Die Variationen in den chemischen Zusammensetzungen und die Überlagerungen von verschieden koordinierten Spezies verhindern eine Simulation der Spektren ohne Kenntnis weiterer Parameter (Quadrupolfrequenz, Asymmetrieparameter). Aus diesem Grund wurden 3Q MAS NMR Experimente durchgeführt (Abbildung 3-14, b und d). Für beide Phasen konnten mindesten drei verschiedene Aluminium-Spezies unterschieden werden. Es ist nun durch grafische Auswertung des Spektrums möglich, die Schwerpunktlagen der 3Q MAS NMR Signale zu bestimmen und diesen die Werte der isotropen ( $\delta_{3\text{QMAS}}$ , F1) und anisotropen Verschiebung ( $\delta_{\text{MAS}}$ , F2) zuzuordnen. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 3-5 aufgelistet. Mit Hilfe der Gleichungen 2–4 ist es nun möglich, das Quadrupolprodukt  $\nu_{\text{Qn}}$  und die isotrope chemische Verschiebung  $\delta_{\text{iso}}$  für jede Aluminium-Spezies zu bestimmen. Die Parameter dreier Spezies (sechsfach ( $^{[6]}\text{Al}$ -1), fünffach ( $^{[5]}\text{Al}$ -1) und vierfach koordiniert ( $^{[4]}\text{Al}$ -1)) konnten sehr einfach aus den deutlichen Schwerpunkten des 3Q MAS NMR Spektrums von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -300 entnommen werden. Die daraus errechneten isotropen chemischen Verschiebungen können sechs– fünf– und vierfach koordinierten Aluminiumzentren zugeordnet werden. Die Simulation des single pulse Spektrums war unter Verwendung nur dieser drei Spezies nicht möglich. Deswegen wurden die Maxima der Ausläufer der 3Q MAS NMR Spektren für die Bestimmung weiterer Aluminium-Spezies verwendet. Auf diesem Weg wurden der Simulation drei ( $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -300) bzw. zwei ( $\text{AlF}_2(\text{OH})$ -300) weitere Aluminiumzentren hinzugefügt. Wegen der wenig ausgeprägten Maxima der Ausläufer der 3Q Spektren zeigen die ermittelten Parameter und die Werte aus

**Tabelle 3-5:** Grafisch ermittelte Schwerpunktlagen ( $\delta_{3\text{QMAS}}$ ,  $\delta_{\text{MAS}}$ ) für die verschiedenen Aluminium-Spezies und die daraus resultierenden Werte für das Quadrupolprodukt und die isotrope chemische Verschiebung sowie die Ergebnisse der Simulation der Spektren unter Verwendung von *Czjzek*-Verteilungsfunktionen.

Probenname	Spezies	$\delta_{3\text{QMAS}}$	$\delta_{\text{MAS}}$	$\delta_{\text{iso}}$	$\nu_{\text{Q}\eta}$	fwhm	%
AlF(OH) <sub>2</sub> -300	[ <sup>6</sup> Al]-1	6.8	-5.4	<b>2.2</b>	558	–	–
	[ <sup>6</sup> Al]-2	10.1	-13.3	<b>1.4</b>	775	–	–
	[ <sup>6</sup> Al]-3	21.7	-21.6	<b>5.7</b>	1054	–	–
	[ <sup>5</sup> Al]-1	43.4	26.6	<b>37.2</b>	656	–	–
	[ <sup>4</sup> Al]-1	73.2	56.8	<b>67.2</b>	649	–	–
	[ <sup>4</sup> Al]-2	81.0	41.7	<b>66.4</b>	1003	–	–
	[ <sup>6</sup> Al]-1	–	–	<b>1.8</b>	579	19	21.9
	[ <sup>6</sup> Al]-2	–	–	<b>-9.3</b>	1151	5	21.7
	[ <sup>6</sup> Al]-3	–	–	<b>14.1</b>	687	17	7.5
	[ <sup>5</sup> Al]-1	–	–	<b>34.8</b>	649	19	13.2
	[ <sup>4</sup> Al]-1	–	–	<b>70.3</b>	1141	14	23.6
	[ <sup>4</sup> Al]-2	–	–	<b>66.5</b>	964	85	12.1
AlF <sub>2</sub> (OH)-300	[ <sup>6</sup> Al]-1	0.0	-11.2	<b>-4.1</b>	535	–	–
	[ <sup>6</sup> Al]-2	-8.7	-18.0	<b>-12.1</b>	489	–	–
	[ <sup>6</sup> Al]-3	19.2	11.5	<b>16.4</b>	444	–	–
	[ <sup>5</sup> Al]-1	37.1	22.7	<b>31.8</b>	609	–	–
	[ <sup>4</sup> Al]-1	70.4	57.9	<b>65.8</b>	565	–	–
	[ <sup>6</sup> Al]-1	–	–	<b>-3.4</b>	506	19	38.4
	[ <sup>6</sup> Al]-2	–	–	<b>-8.6</b>	1046	5	32.7
	[ <sup>6</sup> Al]-3	–	–	<b>15.8</b>	464	14	5.5
	[ <sup>5</sup> Al]-1	–	–	<b>31.6</b>	543	14	5.6
	[ <sup>4</sup> Al]-1	–	–	<b>65.4</b>	926	46	17.8

Spezies (<sup>[KZ]</sup>Al-X): KZ ist die (wahrscheinliche) Koordinationszahl, X zeigt die unterschiedlichen Aluminium-Spezies an;  $\delta_{3\text{QMAS}}$ ,  $\delta_{\text{MAS}}$ ,  $\delta_{\text{iso}}$ , fwhm (Halbwertsbreite der *Gauß*-Verteilung der isotropen chemischen Verschiebung) in ppm;  $\nu_{\text{Q}\eta}$  (Quadrupolfrequenz) in kHz; %: relative Intensität des Signals bestimmt durch Integration

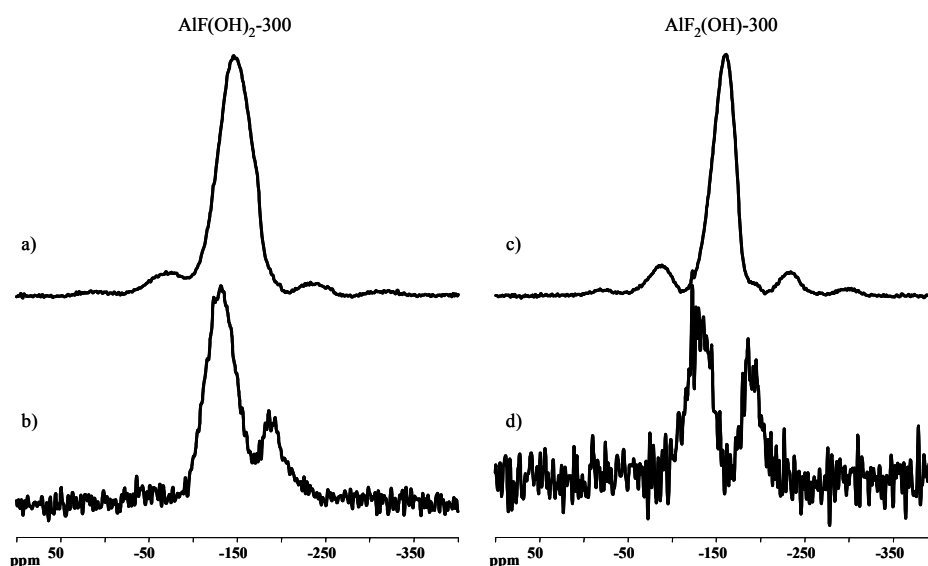
der Simulation leichte Abweichungen. Die Simulationen der  $^{27}\text{Al}$  Spektren mit diesen sechs bzw. fünf Startwerten ergaben zufriedenstellende Ergebnisse, sichtbar an der guten Übereinstimmung der gemessenen Spektren (Abbildung 3-14, blaue Linie) mit der resultierenden Einhüllenden der berechneten Linien (rot).

Die erfolgreiche Simulation des Spektrums von  $\text{AlF}(\text{OH})_2\text{-300}$  (Abbildung 3-14, a) gelang durch die Verwendung von sechs Linien. Drei dieser Signale ( $^{[6]}\text{Al-1}$ ,  $^{[6]}\text{Al-2}$  und  $^{[6]}\text{Al-3}$ ) haben ihre Maxima zwischen  $\delta_{\text{iso}} \approx -10$  und 15 ppm und können deswegen sechsfach koordinierten Aluminium-Spezies mit unterschiedlichen F/O-Gehalten zugeordnet werden [49, 133]. Mit steigendem Fluoridgehalt werden die Signalmaxima der  $\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaeder zu höherem Feld verschoben. Deswegen repräsentiert das Signal von  $^{[6]}\text{Al-2}$  ( $\delta_{\text{iso}} = -9.3$  ppm) das am höchsten fluorierte  $\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaeder mit  $x \geq 4$  [30, 49]. Die Signallage des zweiten intensiven Signals ( $^{[6]}\text{Al-1}$ ) bei  $\delta_{\text{iso}} = 1.8$  ppm ist typisch für  $\text{AlF}_3\text{O}_3$ -Oktaeder [49]. Die Peakflächen beider Signale sind nahezu gleich und ergeben zusammen etwa 44% der Gesamtintensität des Spektrums (Tabelle 3-5). Die Zuordnung der Linie bei  $\delta_{\text{iso}} = 14.1$  ppm ( $^{[6]}\text{Al-3}$ ) ist schwierig. Dieses Signal könnte von sechsfach sauerstoffkoordiniertem Aluminium ähnlich wie in Korund [134] oder von  $\text{AlFO}_5$  erzeugt werden. Die XPS-Messungen (Abbildung 3-12) deuten aber die Existenz von  $\text{AlFO}_5$  an, weil die typischen Signale für Korund fehlen, das heißt, die Emissionsmaxima liegen nur in der Nähe von sechsfach sauerstoffkoordinierten Aluminium-Spezies. Das Signal bei  $\delta_{\text{iso}} = 34.8$  ppm ( $^{[5]}\text{Al-1}$ ) kann entweder fünffach koordiniertem  $\text{AlF}_x\text{O}_{5-x}$  [67, 134] oder möglicherweise vierfach koordinierten  $\text{AlF}_x\text{O}_{4-x}$ -Tetraedern mit  $x \leq 3$  zugeordnet werden [158]. Die Existenz dieser Aluminium-Spezies zeigt den hohen Grad an Störung der lokalen Strukturen von  $\text{AlF}(\text{OH})_2\text{-300}$  an. Die letzten beiden Signale bei  $\delta_{\text{iso}} = 66.5$  ppm ( $^{[4]}\text{Al-2}$ ) und  $\delta_{\text{iso}} = 70.3$  ppm ( $^{[4]}\text{Al-1}$ ) können eindeutig vierfach koordinierten  $\text{AlF}_x\text{O}_{4-x}$ -Tetraedern mit  $x = 0\text{--}4$  zugeordnet werden [158, 159]. Die Kristallstruktur von orthorhombischem  $\text{AlFO}$  enthält vier- und sechsfach koordinierte Aluminium-Spezies, deswegen sind die Existenz von  $\text{AlF}_x\text{O}_{4-x}$ -Tetraedern und die hohen Peakflächen dieser Signale trotz der Amorphizität von  $\text{AlF}(\text{OH})_2\text{-300}$  nicht überraschend [60].

Die Entfaltung des Spektrums von  $\text{AlF}_2(\text{OH})\text{-300}$  (Abbildung 3-14, c) gelingt mit nur fünf simulierten Aluminium-Spezies. Wieder können drei der erhaltenen Signale  $\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaedern zugeordnet werden [49, 133]. Das Signal bei  $\delta_{\text{iso}} = -8.6$  ppm ( $^{[6]}\text{Al-2}$ ) steht für das am höchsten fluorierte  $\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaeder mit  $x \geq 4$  [30, 49]. Das zweite intensive Signal ( $^{[6]}\text{Al-1}$ ,  $\delta_{\text{iso}} = -3.4$  ppm) kann  $\text{AlF}_4\text{O}_2$  zugeordnet werden [49]. Wieder sind die Peakflächen der beiden Signale sehr ähnlich, nehmen aber mehr als 70% der Gesamtintensität des

Spektrums ein. Wie schon beim  $\text{AlF}(\text{OH})_2\text{-300}$ , fehlen in den XPS-Messungen die typischen Signale für  $\text{AlO}_6$ -Spezies wie im Korund und deswegen kann das Signal bei  $\delta_{\text{iso}} = 15.8 \text{ ppm}$  ( $^{61}\text{Al}$ -3)  $\text{AlFO}_5$ -Einheiten zugeordnet werden. Das kleine Signal bei  $\delta_{\text{iso}} = 31.6 \text{ ppm}$  hat die typische Position von fünffach koordiniertem  $\text{AlF}_x\text{O}_{5-x}$  mit  $x \leq 3$  [67, 134, 158]. Das letzte Signal bei  $\delta_{\text{iso}} = 65.4 \text{ ppm}$  steht für vierfach koordinierte  $\text{AlF}_x\text{O}_{4-x}$ -Einheiten [158, 159]. Die Abweichungen der aus dem 3Q MAS Spektrum gewonnenen  $\delta_{\text{iso}}$ -Werte von denen aus der Simulation sind beim  $\text{AlF}_2(\text{OH})\text{-300}$  geringer als beim  $\text{AlF}(\text{OH})_2\text{-300}$ . Der Grund ist der höhere Fluoridgehalt im  $\text{AlF}_2(\text{OH})\text{-300}$ , der dazu führt, dass 76.6% der Aluminium-Spezies in sechsfach koordinierter Form vorliegen.  $\text{AlF}_2(\text{OH})\text{-300}$  besitzt also eine etwas höher geordnete Struktur, was sich auch in den schmalen Halbwertsbreiten und den kleineren Quadrupolfrequenzen der Signale niederschlägt.

Die  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren von  $\text{AlF}(\text{OH})_2\text{-300}$  und  $\text{AlF}_2(\text{OH})\text{-300}$  sind in Abbildung 3-15, (a) und (c) gezeigt. Die Linienbreiten der zentralen Signale sind im Vergleich zu den  $^{19}\text{F}$  Spektren der ungetemperten Verbindungen (Abbildung 3-3, d und e) etwas verbreitert und die Signalform der Spektren der Aluminium(hydr)oxidfluoride ist asymmetrischer. Die Maxima der chemischen Verschiebung liegen bei  $-146 \text{ ppm}$  ( $\text{AlF}(\text{OH})_2\text{-300}$ ) bzw. bei  $-161 \text{ ppm}$  ( $\text{AlF}_2(\text{OH})\text{-300}$ ).



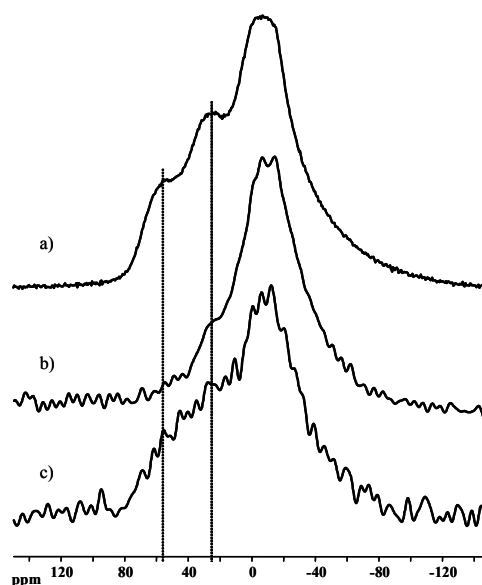
**Abbildung 3-15:**  $^{19}\text{F}$  MAS NMR und rotorsynchronisierte  $^{19}\text{F}$  MAS *spin echo* Spektren von  $\text{AlF}(\text{OH})_2\text{-300}$  (a und b) und  $\text{AlF}_2(\text{OH})\text{-300}$  (c und d). Gezeigt sind jeweils die zentralen Übergänge, die Rotationsfrequenzen betrugen 30 (a) bzw. 25 kHz (b–d). Die rotorsynchronisierten echo Experimente (b und d) wurden mit einer Verzögerung ( $L_0$ ) von 40 Rotorperioden und  $\text{NS} = 256$  aufgenommen.

Auf der Basis von  $^{19}\text{F} \rightarrow ^{27}\text{Al}$  HETCOR Experimenten (Abbildung A-1) kann das Signal von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -300 bei -146 ppm verbrückendem Fluorid in sechs- und fünffach koordinierten Aluminium-Spezies zugeordnet werden [97, 135, 158]. Aufgrund der großen Linienbreite des Spektrums von etwa 14 kHz bei einer Rotationsfrequenz von 30 kHz, werden andere Fluorsignale überlagert. Um diese Fluorsignale dennoch aufzulösen, wurden rotorsynchronisierte *spin echo* Experimente unter Ausnutzung der verschiedenen Spin-Spin Relaxationszeiten ( $T_2$ ) der unterschiedlichen Fluor-Spezies durchgeführt (Abbildung 3-15, b). Nach der Echodetektion zeigt das Spektrum von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -300 zwei gut aufgelöste Signale bei -131 ppm und -186 ppm. Das intensivere Signal im Tieffeldbereich des Spektrums zeigt verbrückendes Fluorid in fünffach koordiniertem  $\text{AlF}_x\text{O}_{5-x}$  [158]. Das Signal bei -186 ppm ist typisch für Fluorid in terminaler Position in  $\text{AlF}_x\text{O}_{5-x}$  mit  $x = 2-5$  [158].

Im Vergleich zum  $^{19}\text{F}$  MAS Spektrum von  $\text{AlF}_2(\text{OH})$  (Abbildung 3-3, e) ist das Maximum des  $^{19}\text{F}$  Signals von  $\text{AlF}_2(\text{OH})$ -300 wegen des höheren relativen Fluoridgehaltes leicht hochfeldverschoben. Die Asymmetrie des  $^{19}\text{F}$  Spektrums von  $\text{AlF}_2(\text{OH})$ -300 weist auf eine Überlagerung von Signalen verschiedener sechs- fünf- und vierfach koordinierter Aluminiumzentren hin. Die Form des rotorsynchronisierten  $^{19}\text{F}$  MAS *spin echo* Spektrums ist der von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -300 ähnlich aber das Signal/Rausch-Verhältnis ist trotz identischer Messbedingungen schlechter. Die Anzahl an Fluor-Spezies mit längeren Spin-Spin-Relaxationszeiten ist geringer und deswegen sind die Signale weniger intensiv. Die geringere Anzahl an verbrückenden und terminalen Fluorid-Spezies lässt erneut auf eine höhere Ordnung der lokalen Struktur von  $\text{AlF}_2(\text{OH})$ -300 schließen. Die Zuordnung der beiden aus dem *spin echo* Experiment erhaltenen Signalen ist riskant, solange nicht bekannt ist, an welcher Art (sechs- fünf- oder vierfach koordiniert) von Aluminiumzentrum sie gebunden sind. Trotzdem können die beiden Signale bei -130 ppm und -185 ppm verbrückenden und terminalen Fluor-Spezies in  $\text{AlF}_x\text{O}_{5-x}$ -Einheiten zugeordnet werden [158].

Das Vorhandensein von terminalen Fluorid-Spezies in beiden Aluminium(hydr)oxidfluoriden bestätigt die Ergebnisse der F 1s XPS-Messung, die ebenfalls Hinweise auf die Existenz terminaler Fluoride geben. Die terminalen Fluoride befinden sich also nicht nur auf der Oberfläche der Partikel, sondern auch im Festkörper als Folge der untereinander schlecht vernetzten Aluminiumpolyeder.





**Abbildung 3-16:**  $^{27}\text{Al}$  MAS (a) und  $^{19}\text{F} \rightarrow ^{27}\text{Al}$  CP MAS NMR Spektren (b und c) von  $\text{AlF}(\text{OH})_2\text{-300}$  aufgenommen mit verschiedenen *Hartman-Hahn*-Bedingungen. Die Rotationsfrequenzen betrugen 25 kHz. (b) Dämpfung 32 dB, NS = 12288; (c) Dämpfung 22 dB, NS = 15416

Bei der Auswertung der  $^{27}\text{Al}$  MAS Spektren wurden vier-, fünf- und sechsfach koordinierte Aluminiumpolyeder mit unterschiedlichem F/O-Gehalt auf der Basis von Trendanalysen der chemischen Verschiebung von  $^{27}\text{Al}$  diskutiert [49, 158]. Um diese von König et al. eingeführte Skala verwenden zu können, muss aber der Nachweis erbracht werden, dass Fluor auch chemisch an jedem der besprochenen Aluminiumpolyeder gebunden ist. Dieser Nachweis gelingt durch die Messung eines  $^{19}\text{F} \rightarrow ^{27}\text{Al}$  CP MAS NMR Spektrums. In Abbildung 3-16 sind die  $^{27}\text{Al}$  und  $^{19}\text{F} \rightarrow ^{27}\text{Al}$  CP Spektren von  $\text{AlF}(\text{OH})_2\text{-300}$  mit unterschiedlichen Dämpfungen gezeigt. Wegen der variierenden Umgebungen um die verschiedenen Aluminiumkerne ist die Stärke des Polarisationstransfers für jede Spezies anders. Die unterschiedlichen angewandten Dämpfungen der eingestrahlten Pulsleistung bedingen zum Teil eine Überrepräsentation der Intensitäten bestimmter Signale, sichtbar an den unterschiedlichen Signalintensitäten besonders der vierfach koordinierten Aluminiumzentren in Abbildung 3-16 (b) und (c). Die  $^{19}\text{F} \rightarrow ^{27}\text{Al}$  CP Spektren zeigen, dass Fluor zumindest partiell an alle Aluminiumzentren gebunden ist, und die von König et al. eingeführten Skalen der chemischen Verschiebung von  $^{19}\text{F}$  und  $^{27}\text{Al}$  verwendet werden können [49, 135, 158].

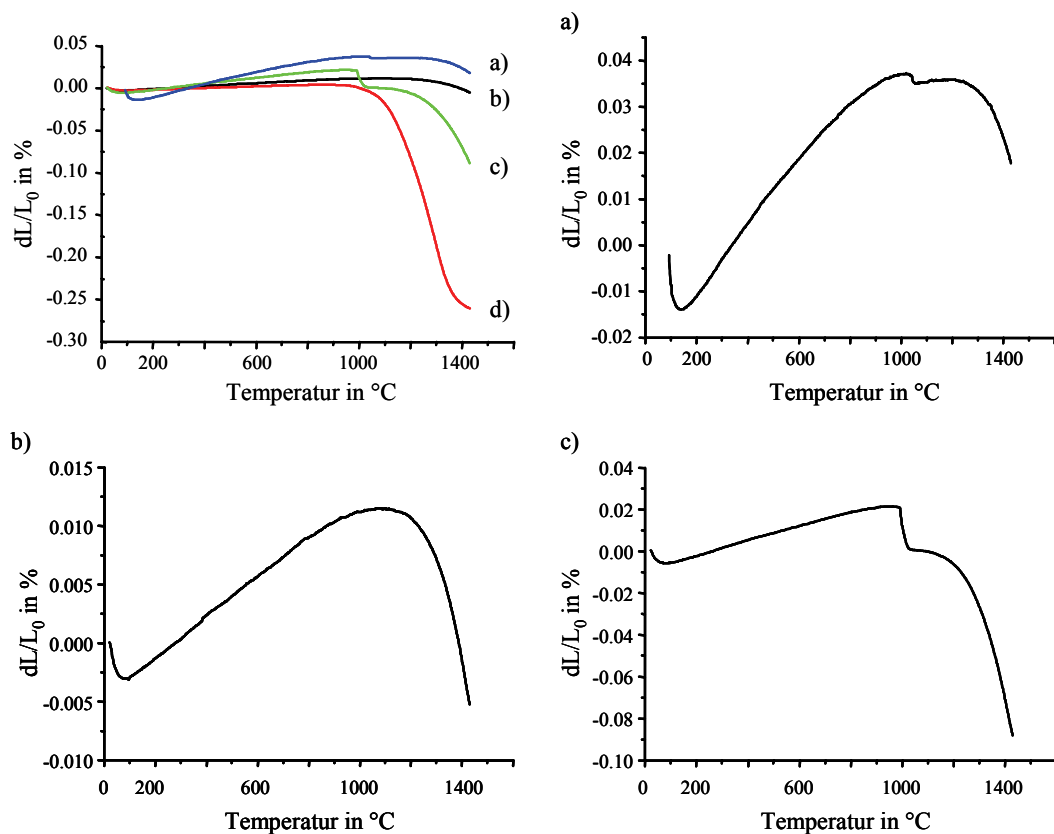
### 3.3.5 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass die vorsichtige Temperung amorpher Aluminiumhydroxidfluoride zu einer weitgehenden Entwässerung zu Aluminium(hydr)oxidfluoriden führt. Trotz angewandter Temperaturen bis 500°C und großer, durch die Kondensation von OH-Gruppen ausgelöster, struktureller Veränderungen, bleiben die Aluminium(hydr)oxidfluoride röntgenamorph. Sie besitzen hohe BET-Oberflächen und starke Lewis-saure Zentren. Durch die FTIR-Spektroskopie konnten sowohl die strukturellen Änderungen durch die Verschmälerung von Al–O und Al–F-Banden, als auch die Entwässerung durch die Verringerung der OH– und Wasserbanden nachgewiesen werden. Die Photoelektronenspektroskopie bestätigt diese Ergebnisse und zeigt eine beginnende Dismutierung der Proben in fluorreiche und fluorarme Phasen bei höherer Temperatur. Die Auswertung der 3Q MAS NMR Spektren erlaubt die erfolgreiche Entfaltung der  $^{27}\text{Al}$  Spektren in Signale von vier– fünf– und sechsfach koordinierten Aluminiumzentren. Die Anzahl der  $\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaeder steigt mit dem Fluoridgehalt der Proben. Das Verhältnis von vier– zu sechsfach koordinierten Aluminiumzentren ist im  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -300 ähnlich dem im kürzlich gefundenen kristallinen orthorhombischen AlFO [60]. Ein weiterer Nachweis der hohen strukturellen Störung der Aluminium(hydr)oxidfluoride konnte durch die Messung rotorsynchronisierter  $^{19}\text{F}$  *spin echo* Spektren erbracht werden. Vor allem die terminalen Fluor-Spezies mit Signalen bei -186 ppm sind für die ungewöhnlich hohen Bindungsenergien in den F 1s Photoelektronenspektren verantwortlich.

## 3.4 Dilatometrie

In Abschnitt 3.2 wurde gezeigt, dass die thermische Behandlung der Aluminium(hydroxid)fluoride in feuchter Luft zu (nahezu) fluoridfreien Aluminiumoxid-Phasen führt. Je höher der Fluoridgehalt der Ausgangsverbindung ist, desto höher ist der relative Korundanteil in diesen Phasen nach der Temperung. Die auf diesem Weg erhaltenen Aluminiumoxide zeichnen sich durch eine kleine Partikelgröße (wegen der Sol-Gel Synthese) und eine hohe Defektkonzentration (wegen der Pyrohydrolyse) aus. Beide Eigenschaften sind für die Herstellung von Keramiken von großer Bedeutung, da durch sie die Sintertemperaturen deutlich abgesenkt werden können [9, 112, 160, 161]. Aus diesem Grund wurden die durch Pyrohydrolyse von Aluminium(hydroxid)fluoriden gewonnenen Aluminiumoxid-Phasen dilatometrisch auf ihre Sintereigenschaften geprüft. In Abbildung 3-17 sind die Schwindungskurven ausgewählter, bei 900°C getemperter

Aluminium(hydroxid)fluoride dargestellt. Im Dilatometer wird die Längenänderung ( $dL$ ) eines Pulverpresslings in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Die als Referenz verwendete Korundprobe (TM-DAR) besitzt eine mittlere Teilchengröße von ca. 400 nm und wird als Ausgangspulver für die Herstellung von Keramiken industriell verwendet. Typische Werte für die Schwindung beim Sintern von Korundkeramiken sind etwa 20%, was auch in der Schwindungsmessung zu sehen ist (Abbildung 3-17, d).



**Abbildung 3-17:** Schwindungskurven von Pulverpresslingen aus bei 900°C in feuchter Luft getempertem (a)  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ , (b)  $\text{AlF}_3 \cdot 0.91 \text{H}_2\text{O}$ , (c)  $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{H}_2\text{O}$  sowie ungetempertem (d)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Die Schwindungskurve von Korund dient als Referenz. Die Messungen erfolgten mit einer Heizrate von 10°C/min. Zur besseren Sichtbarkeit sind die einzelnen Schwindungskurven a–c nochmals vergrößert dargestellt.

Durch die relativ kleine Partikelgröße erfolgt die Sinterung des  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  schon bei etwa 1300°C. Die durch das Tempern hergestellten Aluminiumoxidphasen besitzen alle Teilchengrößen unterhalb von 400 nm und sollten daher etwas früher Sintern bzw. die Phasenumwandlung zu Korund durchlaufen (was mit einer Volumenabnahme durch die Verkleinerung der Elementarzelle einhergeht) und anschließend Sintern. Die Messung der Schwindungskurven zeigt aber einen gegenteiligen Effekt. Bei allen aus

Aluminium(hydroxid)fluorid hergestellten Proben kommt es zu Beginn zu einer Ausdehnung des Presslings anstatt zu einer Verkleinerung durch die Sinterung bzw. Phasenumwandlung. Der Grund für dieses Aufblähen sind die geringen Reste an Fluorid (siehe Abbildung 3-8, b und f), die trotz der Temperung bei 900°C in feuchter Luft noch in den Proben verbleiben. Ab etwa 100°C finden neben der thermischen Ausdehnung verstärkt Ausgasungsprozesse von adsorbiertem Wasser,  $\text{HAlF}_4$ , HF und später auch  $\text{AlF}_3$ -Sublimation statt. Die auftretenden Schwindungen bis etwa 100°C können durch das langsame Verdampfen von Wasser erklärt werden. Da die Proben in feuchter Luft getempert und auch abgekühlt wurden, ist der Feuchtigkeitsgehalt der resultierenden Aluminiumoxide relativ hoch. Die Stufen in den Schwindungskurven von bei 900°C in feuchter Luft getempertem  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  (a) und  $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{ H}_2\text{O}$  (c) bei etwa 1000°C haben die typische Form von Phasentransformationen und zeigen die Umwandlung von Übergangsoxiden zu Korund, der im Anschluss zu Sintern beginnt [162]. Aufgrund der Ausgasung und der damit verbundenen Aufblähung der Pulverpresslinge ist das Sinterverhalten der untersuchten Proben sehr schlecht. Im günstigsten Fall wird eine Schwindung des Presslings von etwa 8% (Abbildung 3-17, c) erreicht, was diese Pulver als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Korundkeramiken unbrauchbar macht.

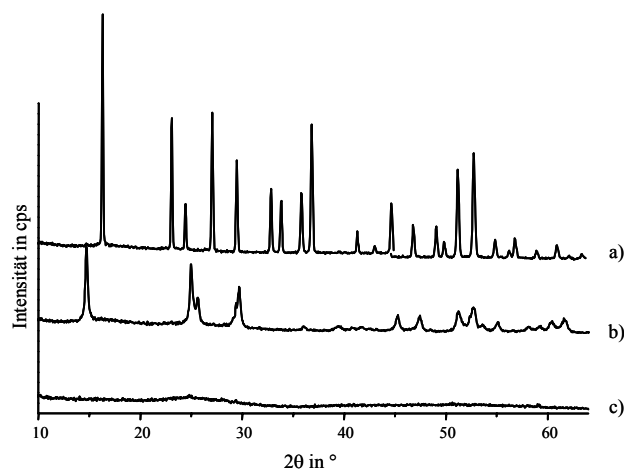
## 4 Aluminium(hydroxid)fluoride als Zusatzstoffe

In diesem Kapitel wird der Einfluss von Aluminium(hydroxid)fluoriden auf das Phasentransformationsverhalten von böhmischem Xerogel ( $\text{AlOOH}$ ) zu Korund diskutiert. Da die Zumischung von Additiven zu böhmischem Xerogel nur ein Weg zur Absenkung der Phasentransformationstemperatur ist, wurden die Auswirkungen der Verkleinerung der Partikelgrößen durch Ultraschallbehandlung und das Vermahlen der  $\text{AlOOH}$ -Xerogele auf die Phasentransformation sowie die Kombination aus Fluoriddotierung und Partikelverkleinerung untersucht.

Im zweiten Teil dieses Kapitels wird der Einsatz der Aluminium(hydroxid)fluoride als Sinterhilfsmittel bei der Herstellung von Korundkeramiken besprochen. Dabei werden verschiedene Arten der Zumischung und ihre jeweiligen Auswirkungen auf die Eigenschaften der gesinterten Keramik miteinander verglichen.

### 4.1 Verwendete kristalline Aluminiumfluoride

Wie in Abschnitt 2.4 besprochen, können verschiedene Zusatzstoffe verwendet werden, um die Phasentransformationstemperatur von  $\text{AlOOH}$ -Xerogel zu Korund abzusenken. Es hat sich gezeigt, dass die Zumischung von Metallfluoriden und von Korund als Kristallisationskeim die größten Auswirkungen hat [5, 15, 109, 117, 118]. Da die bisher eingesetzten Additive kristalline Verbindungen waren, wurden neben amorphem  $\text{AlF}_3$  ( $\text{am-AlF}_3$ ) kristalline Aluminiumfluoride synthetisiert und als Referenzverbindungen verwendet.



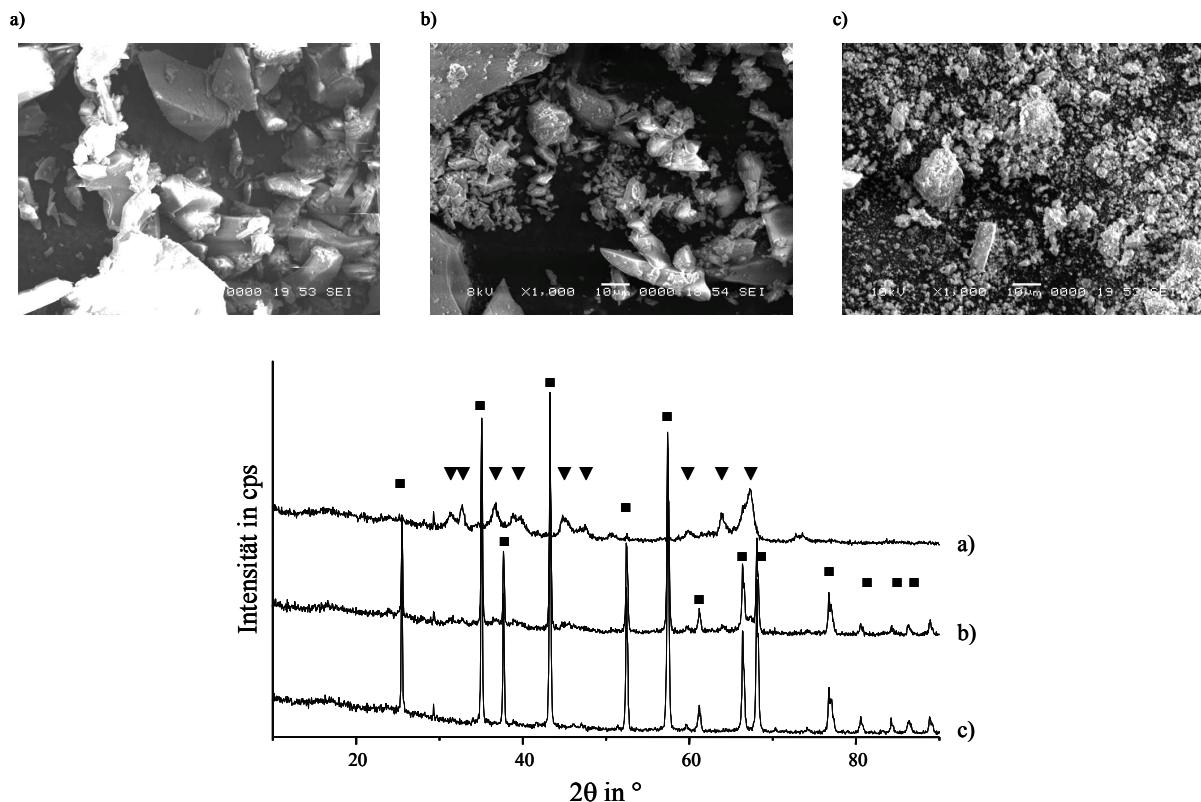
**Abbildung 4-1:** Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (a),  $\beta\text{-AlF}_3$  (b) und  $\text{am-AlF}_3$  (c).

In Abbildung 4-1 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten (kristallinen) Aluminiumfluoride neben  $\alpha\text{-AlF}_3$  dargestellt. Die unterschiedlichen Aluminiumfluoridmodifikationen wurden verwendet, um den Einfluss der Kristallstruktur der Additive auf die Phasentransformation von Pseudoböhmit zu Korund zu untersuchen. Wenn die Kristallstruktur des Additivs der von Korund ähnlich ist, wurde ein größerer Einfluss auf die Phasentransformation beschrieben [117]. Durch die Synthese der Aluminiumfluoride sind neben dem kommerziell erhältlichen  $\alpha\text{-AlF}_3$ , welches in der selben Raumgruppe ( $R\bar{3}c$ , trigonal) wie Korund kristallisiert, die Raumgruppen  $R\bar{3}m$  ( $\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , trigonal) und  $Cmcm$  ( $\beta\text{-AlF}_3$ , orthorhombisch) sowie verschiedenen amorphe Aluminiumfluoride und -hydroxidfluoride für die Untersuchung des Kristallstruktureinflusses verfügbar.

## **4.2 Einfluss der Aluminium(hydroxid)fluoride und der Proben- vorbehandlung auf das Phasentransformationsverhalten von AlOOH-Xerogelen zu Korund**

Neben der Möglichkeit, die Phasentransformationstemperatur durch den Zusatz von Metallfluoriden zu senken, kann dieses Ziel auch durch eine Verringerung der Partikelgrößen der Ausgangsverbindungen erreicht werden [7, 11, 12, 14, 160]. Um die Partikelgrößen zu verkleinern, können verschiedene Methoden angewandt werden. Ein einfacher Ansatz ist die Herstellung der Ausgangsverbindungen mit kleinen Partikelgrößen durch z. B. die Sol-Gel Synthese [85]. Die durch eine modifizierte Sol-Gel Synthese nach Yoldas [83, 134] hergestellten Pseudoböhmit (AlOOH-Xerogel) besitzen Partikelgrößen im Nanometerbereich [84, 85]. Eine weitere, weniger beachtete Alternative, ist die Ultraschallbehandlung von Precursorlösungen [104, 105, 106, 163, 164]. Durch die im Ultraschallbad ausgelöste Kavitation werden die Partikel wirkungsvoll zerkleinert bzw. die Netzwerkstruktur des sich bildenden Gels wird gestört. Die wirkungsvollste Methode zur Partikelverkleinerung von Festkörpern ist das Vermahlen der Probe in z. B. einer Planetenmühle [9, 103, 160]. Durch das Vermahlen der Pulver können Teilchengrößen von unter 10 nm erzeugt werden. In Abbildung 4-2 sind die unterschiedlich erzeugten Teilchengrößen der Pseudoböhmit sowie ihre Auswirkungen auf die Phasentransformationstemperatur von Pseudoböhmit zu Korund gezeigt. Die vergleichsweise großen Partikel (Agglomerate) des unbehandelten AlOOH-Xerogels aus der Sol-Gel Synthese führen nach dem Tempern bei 1000°C in feuchter Luft zur Bildung von Übergangsaluminiumoxiden und einem nur sehr geringen Anteil an Korund

(Abbildung 4-2, a). Die Ultraschallbehandlung eines AlOOH-Sols während der Synthese führt zu einer größeren Partikelgrößenverteilung und es entstehen sowohl sehr kleine als auch relativ große Teilchen. Vor allem die kleinen Teilchen können beim Tempern eine frühe Phasenumwandlung erfahren und danach als „Kristallisationskeime“ („seeds“) für größere Teilchen dienen. Das Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt deutlich sichtbar eine im Vergleich zum unbehandelten AlOOH-Xerogel fortgeschrittene Korundbildung an (Abbildung 4-2, b). Den größten Effekt auf die Verringerung der Teilchengrößen hat aber das Vermahlen des Pulvers. Die Teilchen sind im Vergleich zum ultraschallbehandelten böhmischen Xerogel nochmals kleiner. Das führt beim Tempern bei 1000°C zu einer nahezu vollständigen Phasenumwandlung zu Korund und liegt damit etwa 50°C unter der Phasentransformationstemperatur von kristallinem  $\gamma$ -AlOOH (Böhmite) [77] (Abbildung 4-2, c).



**Abbildung 4-2:** SEM-Abbildungen (1000-fache Vergrößerung) und Röntgenpulverdiffraktogramme von (a) unbehandeltem, (b) drei Stunden im Sol-Zustand ultraschallbehandeltem und (c) vier Stunden gemahlenem AlOOH-Xerogel nach der Synthese (SEM) bzw. nach dem Tempern bei 1000°C (vier Stunden, feuchte Luft) (XRD). ■: Reflexe von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ▼: Reflexe von Übergangsaluminiumoxiden.

Zusätzlich zur Generierung kleiner Teilchengrößen können beim Vermahlen des AlOOH-Xerogels durch *lokal* auftretende Temperaturspitzen von bis zu 1500°C und Drücken von mehr als  $1 \times 10^8$  Pa Korundpartikel entstehen [165], die bei der Temperung als Kristallisationskeime wirken [5, 115].

#### 4.2.1 Synthese und thermisches Verhalten von Pseudoböhmit-Aluminium(hydroxid)fluorid-Gemischen

Die Pseudoböhmit-Aluminium(hydroxid)fluorid-Gemische wurden über die oxidische Sol-Gel Synthese hergestellt (siehe 8.3.11). Um eine homogene Verteilung der Additive im späteren AlOOH-Xerogel zu gewährleisten, wurden die Zusatzstoffe in Wasser suspendiert und das Pseudoböhmit-Sol in dieser Suspension durch die Zugabe von  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_3$  hergestellt. Dieses Sol wurde bis zur einsetzenden Gelbildung durch die Änderung des pH-Werts und Verdampfen des Lösungsmittels gerührt, um die homogene Verteilung der Zusatzstoffe beizubehalten. In Tabelle 4-1 sind die unterschiedlich dotierten AlOOH-Xeroge und die Ergebnisse der Phasenanalyse zusammengefasst.

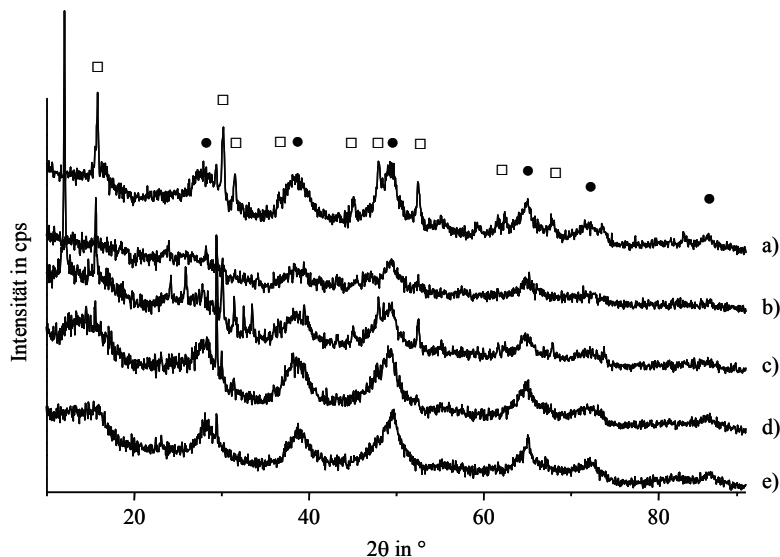
**Tabelle 4-1:** Zusammensetzung, Art und Menge des Additivs und Ergebnisse der Phasenanalyse der dotierten böhmischen Xeroge (AlOOH).

Probenname	Additiv	Menge Additiv	Phasenzusammensetzung (XRD)
AlOOH	—	—	AlOOH
AlOOH/ $\text{AlF}_3$	$\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{ H}_2\text{O}$	0.57 g (5.6 mmol)	AlOOH, $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x} \cdot \text{H}_2\text{O}$
AlOOH/ <i>am</i> - $\text{AlF}_3$	<i>am</i> - $\text{AlF}_3$	0.47 g (5.6 mmol)	AlOOH, $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x} \cdot \text{H}_2\text{O}$
AlOOH/ $\alpha$ - $\text{AlF}_3$	$\alpha$ - $\text{AlF}_3$	0.47 g (5.6 mmol)	AlOOH, $\alpha$ - $\text{AlF}_3$
AlOOH/ $\beta$ - $\text{AlF}_3$	$\beta$ - $\text{AlF}_3$	0.47 g (5.6 mmol)	AlOOH, $\beta$ - $\text{AlF}_3$
AlOOH/ $\alpha$ - $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$	$\alpha$ - $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$	0.77 g (5.6 mmol)	AlOOH, $\alpha$ - $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$
AlOOH/ $\text{AlF}(\text{OH})_2$	$\text{AlF}(\text{OH})_2$	0.45 g (5.6 mmol)	AlOOH, $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x} \cdot \text{H}_2\text{O}$
AlOOH/ $\text{AlF}_2(\text{OH})$	$\text{AlF}_2(\text{OH})$	0.46 g (5.6 mmol)	AlOOH, $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x} \cdot \text{H}_2\text{O}$
AlOOH/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	0.57 g (5.6 mmol)	AlOOH, $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Additiv: verwendeter Zusatzstoff; AlOOH: böhmisches Xerogel; die Phasenanalyse erfolgte durch XRD.

Alle hergestellten Pseudoböhmit-Aluminium(hydroxid)fluorid-Gemische zeigen die zu erwartenden wenig intensiven Reflexe von Böhmit ( $\gamma$ -AlOOH). Die großen Halbwertsbreiten der Reflexe zeigen die durch die Sol-Gel Synthese gestörten Strukturen der Pseudoböhmite (Abbildung 4-3).

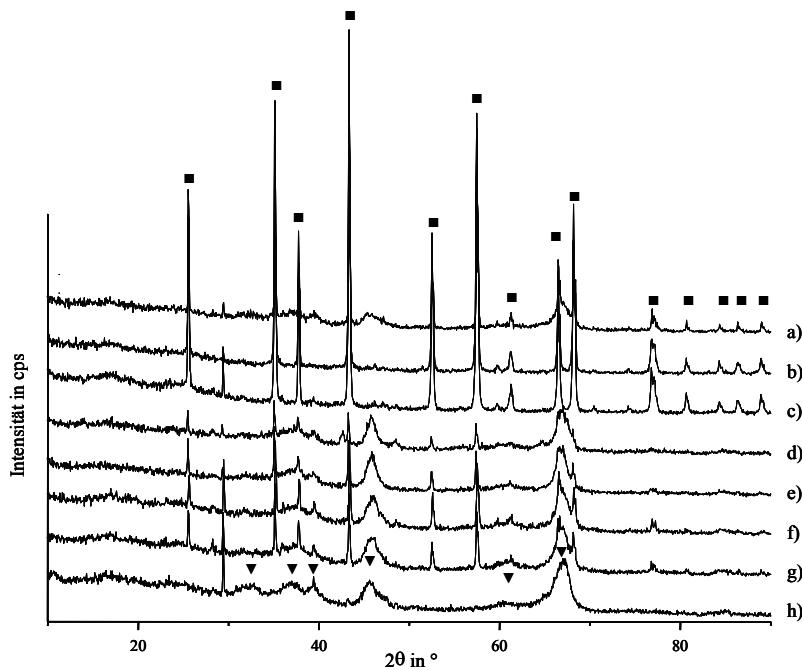




**Abbildung 4-3:** Röntgenpulverdiffraktogramme von (a)  $\text{AlOOH}/am\text{-AlF}_3$ , (b)  $\text{AlOOH}/\text{AlF}_3$ , (c)  $\text{AlOOH}/\text{AlF}_2(\text{OH})$ , (d)  $\text{AlOOH}/\text{AlF}(\text{OH})_2$  und (e)  $\text{AlOOH}$  nach dem Trocknen des Xerogels bei  $120^\circ\text{C}$ . •: Reflexe von Böhmit, □: Reflexe von  $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (Pyrochlorstruktur).

Zusätzlich zu den Reflexen von Böhmit sind in den Gemischen mit kristallinen Zusätzen auch die jeweiligen Reflexe der Additive zu sehen (Tabelle 4-1). Anders verhält es sich bei den Pseudoböhmit-Aluminium(hydroxid)fluorid-Gemischen mit amorphen Zusatzstoffen. Obwohl es zu erwarten wäre, dass nur breite Böhmitreflexe auftreten, ist bei diesen Proben eine  $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}\cdot\text{H}_2\text{O}$ -Phase in Pyrochlorstruktur detektierbar (Abbildung 4-3, a–d). Vergleichsweise deutlich ist die Bildung von  $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}\cdot\text{H}_2\text{O}$  bei den Proben  $\text{AlOOH}/am\text{-AlF}_3$  und  $\text{AlOOH}/\text{AlF}_2(\text{OH})$  (Abbildung 4-3, a und c), während die Proben  $\text{AlOOH}/\text{AlF}_3$  und  $\text{AlOOH}/\text{AlF}(\text{OH})_2$  nur einen geringen Anteil an  $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}\cdot\text{H}_2\text{O}$  aufweisen (Abbildung 4-3, b und d). Die Sol-Gel Synthese der Pseudoböhmit-Aluminium(hydroxid)fluorid-Gemische in Wasser bei Temperaturen um  $87^\circ\text{C}$  führt aufgrund ihrer hochgestörten Strukturen offenbar zu einer teilweisen Hydrolyse der amorphen Aluminiumfluoride und Aluminiumhydroxidfluoride und zur Kristallisation von  $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Ähnliche Kristallisationsreaktionen zu  $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}\cdot\text{H}_2\text{O}$ -Phasen wurden von König et al. beim Stehenlassen von Aluminiumalkoxidfluorid-Gelen an Luft gefunden [135].

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der bei  $900^\circ\text{C}$  in feuchter Luft getemperten Pseudoböhmit-Aluminium(hydroxid)fluorid-Gemische sind in Abbildung 4-4 gezeigt.



**Abbildung 4-4:** Röntgenpulverdiffraktogramme von (a)  $\text{AlOOH}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (b)  $\text{AlOOH}/\alpha\text{-AlF}_3$ , (c)  $\text{AlOOH}/\beta\text{-AlF}_3$ , (d)  $\text{AlOOH}/am\text{-AlF}_3$ , (e)  $\text{AlOOH}/\text{AlF}_3$ , (f)  $\text{AlOOH}/\text{AlF}_2(\text{OH})$ , (g)  $\text{AlOOH}/\text{AlF}(\text{OH})_2$  und (h)  $\text{AlOOH}$  nach dem Tempern bei  $900^\circ\text{C}$  in feuchter Luft. ■: Reflexe von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ▼: Reflexe von Übergangsaluminiumoxiden.

Die Probe  $\text{AlOOH}/\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  wurde nicht mit in die Auswertung des thermischen Verhaltens aufgenommen, weil  $\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  sich bei etwa  $200^\circ\text{C}$  zu  $am\text{-AlF}_3$  zersetzt (siehe 8.3.7). Ursprünglich sollte der Einfluss der Kristallstruktur von  $\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  auf die Korundbildung untersucht werden, in der Hoffnung, dass das schnelle Aufheizen der Proben ( $20^\circ\text{C}/\text{min.}$ ) den thermischen Abbau des  $\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  „überfährt“. Es zeigte sich jedoch, dass die Entwässerung zum  $am\text{-AlF}_3$  auch bei diesen Aufheizraten stattfindet und sich die  $\text{AlOOH}/\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ -Gemische beim Tempern wie die  $\text{AlOOH}/am\text{-AlF}_3$ -Gemische verhalten.

Reines böhmisches Xerogel wird bei diesen Temperaturen entwässert und bildet gestörte Übergangsaluminiumoxide mit Spinellstruktur (Abbildung 4-4, h). Die Temperung der mit  $am\text{-AlF}_3$ ,  $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlF}_2(\text{OH})$  und  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  versetzten  $\text{AlOOH}$ -Xerogele führt neben der Bildung von Übergangsaluminiumoxiden auch zu einer anteiligen Kristallisation zu Korund (Abbildung 4-4, d–g). Korund als Zusatzstoff führt ebenfalls zu einer anteiligen Kristallisation von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [5, 116] (Abbildung 4-4, a). Die größten Effekte auf die Phasentransformation von  $\text{AlOOH}$ -Xerogelen zu Korund haben aber die kristallinen Aluminiumfluoride  $\alpha$ - und  $\beta\text{-AlF}_3$  (Abbildung 4-4, b und c). Die Temperung von  $\text{AlOOH}/\beta\text{-AlF}_3$  führt zu einer nahezu vollständigen Korundbildung mit nur noch kleinen

Resten an Übergangsaluminiumoxiden. Die thermische Behandlung von  $\text{AlOOH}/\alpha\text{-AlF}_3$  liefert sogar eine reine Korund-Phase. In keiner der entstandenen Phasen ist wegen der Pyrohydrolyse der Al–F-Bindungen noch Aluminiumfluorid nachweisbar.

#### 4.2.2 Synthese und thermisches Verhalten von ultraschallbehandelten

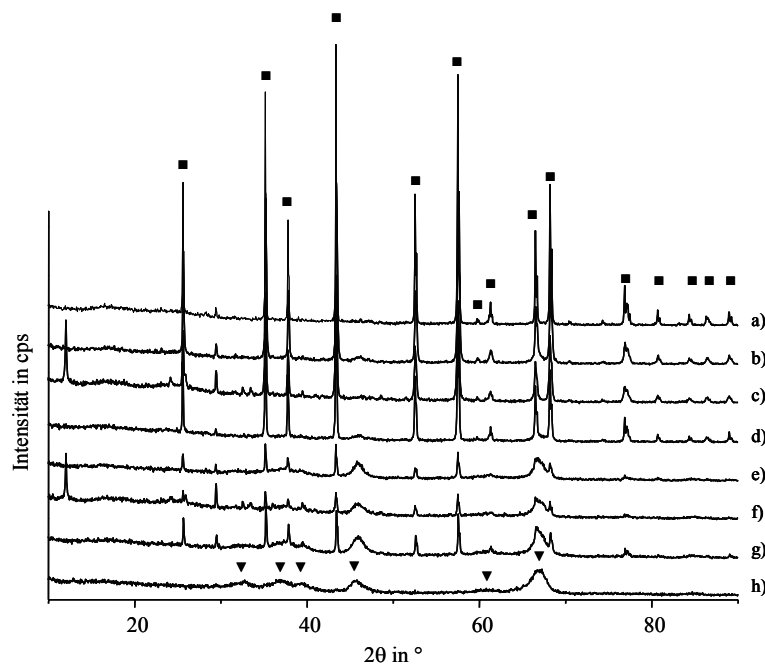
##### Pseudoböhmit-Aluminium(hydroxid)fluorid-Gemischen

Um die Teilchengrößen der Pseudoböhmit-Aluminium(hydroxid)fluorid-Gemische zu verringern und somit die Phasentransformationstemperatur zu Korund abzusenken, wurden die zusatzstoffhaltigen böhmischen Sole für vier Stunden einer Ultraschallbehandlung ausgesetzt. Die dabei auftretende Kavitation (Druckschwankungen durch Bildung und Kollaps kleiner Gasblasen in der Flüssigkeit) führt zu einem Aufbrechen der sich in dieser Zeit bildenden Gelstrukturen und damit zu kleineren Teilchen nach dem Trocknen des Xerogels. Die verschiedenen dotierten, ultraschallbehandelten Xerogele und die Ergebnisse der Phasenanalyse sind in Tabelle 4-2 zusammengefasst. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der getrockneten ultraschallbehandelten Xerogele (nicht gezeigt) sind den Diffraktogrammen der unbehandelten Proben sehr ähnlich. Wieder sind die Reflexe der kristallinen Zusatzstoffe neben den Reflexen von Böhmit sichtbar. Allerdings sind die Halbwertsbreiten aller Reflexe infolge der kleineren Teilchen leicht vergrößert.

**Tabelle 4-2:** Zusammensetzung, Art und Menge des Additivs und Ergebnisse der Phasenanalyse der dotierten ultraschallbehandelten böhmischen Xerogele ( $\text{AlOOH}$ ).

Probenname	Additiv	Menge Additiv	Phasenzusammensetzung (XRD)
Sono- $\text{AlOOH}$	—	—	$\text{AlOOH}$
Sono- $\text{AlOOH}/\text{AlF}_3$	$\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{ H}_2\text{O}$	0.57 g (5.6 mmol)	$\text{AlOOH}$ , $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Sono- $\text{AlOOH}/am\text{-AlF}_3$	<i>am</i> - $\text{AlF}_3$	0.47 g (5.6 mmol)	$\text{AlOOH}$ , $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Sono- $\text{AlOOH}/\alpha\text{-AlF}_3$	$\alpha\text{-AlF}_3$	0.47 g (5.6 mmol)	$\text{AlOOH}$ , $\alpha\text{-AlF}_3$
Sono- $\text{AlOOH}/\beta\text{-AlF}_3$	$\beta\text{-AlF}_3$	0.47 g (5.6 mmol)	$\text{AlOOH}$ , $\beta\text{-AlF}_3$
Sono- $\text{AlOOH}/\text{AlF}(\text{OH})_2$	$\text{AlF}(\text{OH})_2$	0.45 g (5.6 mmol)	$\text{AlOOH}$ , $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Sono- $\text{AlOOH}/\text{AlF}_2(\text{OH})$	$\text{AlF}_2(\text{OH})$	0.46 g (5.6 mmol)	$\text{AlOOH}$ , $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Sono- $\text{AlOOH}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.57 g (5.6 mmol)	$\text{AlOOH}$ , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Additiv: verwendeter Zusatzstoff;  $\text{AlOOH}$ : böhmisches Xerogel; die Phasenanalyse erfolgte durch XRD.



**Abbildung 4-5:** Röntgenpulverdiffraktogramme von (a) Sono-AlOOH/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Sono-AlOOH/ $\alpha$ -AlF<sub>3</sub>, (c) Sono-AlOOH/ $\beta$ -AlF<sub>3</sub>, (d) Sono-AlOOH/*am*-AlF<sub>3</sub>, (e) Sono-AlOOH/AlF<sub>3</sub>, (f) Sono-AlOOH/AlF<sub>2</sub>(OH), (g) Sono-AlOOH/AlF(OH)<sub>2</sub> und (h) Sono-AlOOH nach dem Tempern bei 900°C in feuchter Luft. ■: Reflexe von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ▼: Reflexe von Übergangsaluminiumoxiden.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der bei 900°C in feuchter Luft getemperten ultraschallbehandelten, dotierten böhmischen Xerogele zeigen deutlich den Einfluss der kleineren Partikelgrößen (Abbildung 4-5). Während bei den unbehandelten Proben nur die kristallinen Aluminiumfluoride eine (nahezu) vollständige Korundbildung bewirkten (Abbildung 4-4), findet bei den ultraschallbehandelten Proben die Phasenumwandlung zu Korund bei den Proben Sono-AlOOH/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sono-AlOOH/ $\alpha$ -AlF<sub>3</sub>, Sono-AlOOH/ $\beta$ -AlF<sub>3</sub> und Sono-AlOOH/*am*-AlF<sub>3</sub> statt (Abbildung 4-5, a–d). Die Aktivierung der Pseudoböhmisch-Aluminium(hydroxid)fluorid-Gemische Sono-AlOOH/AlF<sub>3</sub>, Sono-AlOOH/AlF<sub>2</sub>(OH) und Sono-AlOOH/AlF(OH)<sub>2</sub> durch die Ultraschallbehandlung ist nicht ausreichend, um eine vollständige Phasentransformation auszulösen und es liegt ein Phasengemisch aus Übergangsaluminiumoxiden und Korund vor (Abbildung 4-5, e–g). Allerdings ist der Gehalt von Korund in diesen Proben im Vergleich zu den unbehandelten Xerogelgemischen leicht erhöht. Auf das zusatzstofffreie, während der Synthese im Sol-Zustand ultraschallbehandelte böhmische Xerogel (Sono-AlOOH) hat die Aktivierung keinen Einfluss. Nach der Temperung bei 900°C in feuchter Luft sind, wie schon beim unbehandelten AlOOH, nur die Reflexe von Übergangsoxiden im Diffraktogramm sichtbar (Abbildung 4-5, h).

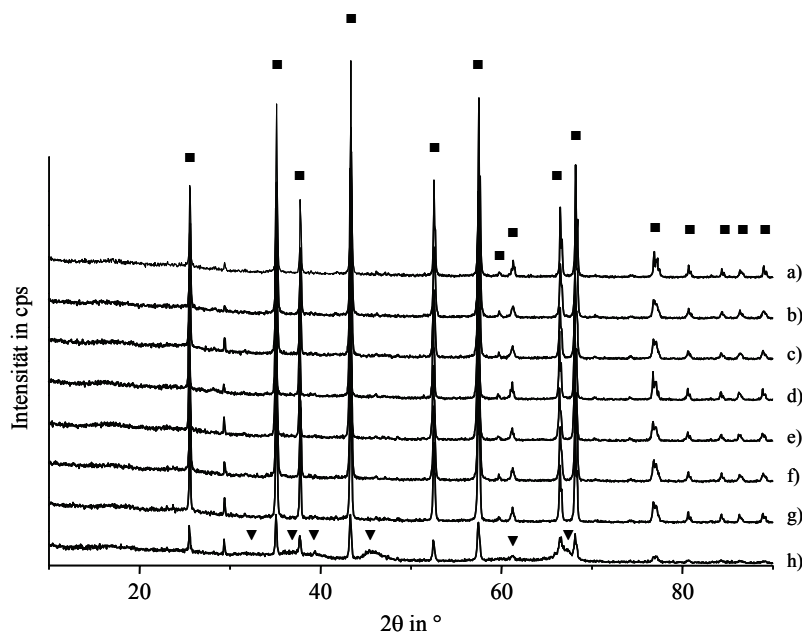
### 4.2.3 Synthese und thermisches Verhalten von gemahlenen Pseudoböhmit-Aluminium(hydroxid)fluorid-Gemischen

Das Vermahlen der Pseudoböhmit-Aluminium(hydroxid)fluorid-Gemische nach der Trocknung bei 120°C hat den größten Effekt auf die Verringerung der Teilchengrößen. Die Böhmitreflexe der Diffraktogramme (nicht gezeigt) sind extrem breit. Die Reflexe der kristallinen Zusatzstoffe sind ebenfalls wenig intensiv und besitzen vergleichsweise große Halbwertsbreiten. In den Proben mit amorphen Zusätzen sind, im Gegensatz zu den unbehandelten und ultraschallbehandelten Pseudoböhmit-Aluminium(hydroxid)fluorid-Gemischen, keine zusätzlichen Reflexe von  $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x} \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Phasen in Pyrochlorstruktur mehr zu sehen. Die Ergebnisse der Phasenanalyse der verschiedenen dotierten, gemahlenen Xerogele sind in Tabelle 4-2 zusammengefasst. Durch das Vermahlen in der Planetenmühle findet eine Aktivierung der Proben durch die Erhöhung von Defektkonzentrationen im Festkörper, Oberflächenvergrößerung und die Bildung von Korundkeimen statt, die zu einer starken Absenkung der Phasentransformationstemperatur führt. Bis auf das zusatzstofffreie Mill-AlOOH (Abbildung 4-6, h) ist bei allen anderen Proben die Phasenumwandlung zu Korund bei 900°C vollständig abgeschlossen (Abbildung 4-6, a–g).

**Tabelle 4-3:** Zusammensetzung, Art und Menge des Additivs und Ergebnisse der Phasenanalyse der dotierten gemahlenen böhmitischen Xerogele (AlOOH).

Probenname	Additiv	Menge Additiv	Phasenzusammensetzung (XRD)
Mill-AlOOH	—	—	AlOOH
Mill-AlOOH/ $\text{AlF}_3$	$\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{ H}_2\text{O}$	0.57 g (5.6 mmol)	AlOOH
Mill-AlOOH/ <i>am</i> - $\text{AlF}_3$	<i>am</i> - $\text{AlF}_3$	0.47 g (5.6 mmol)	AlOOH
Mill-AlOOH/ $\alpha$ - $\text{AlF}_3$	$\alpha$ - $\text{AlF}_3$	0.47 g (5.6 mmol)	AlOOH, $\alpha$ - $\text{AlF}_3$
Mill-AlOOH/ $\beta$ - $\text{AlF}_3$	$\beta$ - $\text{AlF}_3$	0.47 g (5.6 mmol)	AlOOH, $\beta$ - $\text{AlF}_3$
Mill-AlOOH/ $\text{AlF}(\text{OH})_2$	$\text{AlF}(\text{OH})_2$	0.45 g (5.6 mmol)	AlOOH
Mill-AlOOH/ $\text{AlF}_2(\text{OH})$	$\text{AlF}_2(\text{OH})$	0.46 g (5.6 mmol)	AlOOH
Mill-AlOOH/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	0.57 g (5.6 mmol)	AlOOH, $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Additiv: verwendeter Zusatzstoff; AlOOH: böhmitisches Xerogel; die Phasenanalyse erfolgte durch XRD.



**Abbildung 4-6:** Röntgenpulverdiffraktogramme von (a) Mill-AlOOH/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Mill-AlOOH/ $\alpha$ -AlF<sub>3</sub>, (c) Mill-AlOOH/ $\beta$ -AlF<sub>3</sub>, (d) Mill-AlOOH/*am*-AlF<sub>3</sub>, (e) Mill-AlOOH/AlF<sub>3</sub>, (f) Mill-AlOOH/AlF<sub>2</sub>(OH), (g) Mill-AlOOH/AlF(OH)<sub>2</sub> und (h) Mill-AlOOH nach dem Tempern bei 900°C in feuchter Luft. ■: Reflexe von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ▼: Reflexe von Übergangsaluminiumoxiden.

#### 4.2.4 Vergleich der unterschiedlichen Zusätze und Vorbehandlungsmethoden

Nach der Auswertung der Röntgenpulverdiffraktogramme kann eine Einordnung der Wirksamkeit der Zusatzstoffe und der Probenvorbehandlung auf die Korundbildung beim Tempern bei 900°C in feuchter Luft vorgenommen werden. Die Fähigkeit der Additive, die Phasentransformationstemperatur zu Korund abzusenken, steigt in der Reihenfolge: AlF(OH)<sub>2</sub>  $\approx$  AlF<sub>2</sub>(OH)  $\approx$  AlF<sub>3</sub>·1.12 H<sub>2</sub>O <  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < *am*-AlF<sub>3</sub> <<  $\beta$ -AlF<sub>3</sub> <  $\alpha$ -AlF<sub>3</sub> (Tabelle 4-4). Diese Unterschiede im thermischen Verhalten der Pseudoböhmit-Aluminium(hydroxid)fluorid-Gemische lassen sich durch die Auswirkungen des thermischen Verhaltens der Zusatzstoffe und der Kristallstrukturen erklären.

**Tabelle 4-4:** Vergleich der Wirksamkeit der Zusatzstoffe auf die Korundbildung von dotierten Pseudoböhmiten bei 900°C in Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Proben.

Additiv	Korundbildung nach der Aktivierung der Proben durch:		
	unbehandelt	Ultraschall	Vermahlen
$\alpha$ -AlF <sub>3</sub>	+	+	+
$\beta$ -AlF <sub>3</sub>	+	+	+
<i>am</i> -AlF <sub>3</sub>	~	+	+
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~	+	+
AlF <sub>3</sub> ·1.12 H <sub>2</sub> O	~	~	+
AlF <sub>2</sub> (OH)	~	~	+
AlF(OH) <sub>2</sub>	~	~	+
kein Zusatz	–	–	~

+: vollständige Korundbildung bei 900°C; ~: anteilige Korundbildung bei 900°C; –: keine Korundbildung bei 900°C, die Phasenanalyse erfolgte durch XRD.

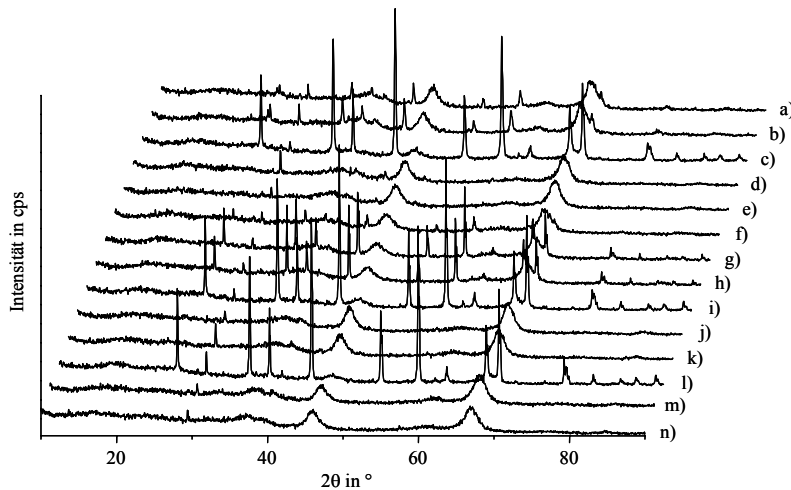
Die Temperung der amorphen Aluminium(hydroxid)fluoride AlF(OH)<sub>2</sub>, AlF<sub>2</sub>(OH) und AlF<sub>3</sub>·1.12 H<sub>2</sub>O in feuchter Luft führt zur Pyrohydrolyse der Al–F-Bindungen und somit zur Bildung von Aluminiumoxiden mit steigendem Korundanteil (siehe Abschnitt 3.2). Die *in situ* entstandenen Korundpartikel können nun als Kristallisationskeime wirken. Da die Korundbildung der Aluminium(hydroxid)fluoride beim Tempern mit steigendem Fluoridgehalt zunimmt, ist auch die Reihenfolge der Wirkung auf die Absenkung der Phasentransformationstemperatur klar, denn die Menge an  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hat einen direkten Einfluss auf die Kinetik der Phasentransformation zu Korund [116]. Wegen der Sublimation von sich beim Tempern bildenden Aluminiumfluoriden haben diese einen untergeordneten Effekt auf die Absenkung der Phasentransformationstemperatur [14, 30]. Da die Phasentransformationskinetik von der Konzentration von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristallisationskeimen abhängt, findet die Bildung von Korund in den  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-dotierten Proben bei tieferen Temperaturen statt als bei den Aluminium(hydroxid)fluorid-dotierten Proben. Amorphes Aluminiumfluorid (*am*-AlF<sub>3</sub>) kristallisiert bei höheren Temperaturen in der Sequenz:  $am\text{-AlF}_3 \xrightarrow{300-450^\circ\text{C}} \beta\text{-AlF}_3 \xrightarrow{625^\circ\text{C}} \alpha\text{-AlF}_3$  [44, 136]. Deswegen tritt nicht nur Pyrohydrolyse (und damit  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Impfung) auf, sondern es kommt auch zur Kristallisation zu  $\beta$ -AlF<sub>3</sub> bzw. sogar zur Kristallisation zu  $\alpha$ -AlF<sub>3</sub>, die einen sehr großen Effekt auf die Absenkung der Phasentransformationstemperatur haben.

Der Einfluss der Kristallstruktur der „Impfkristalle“ auf die Phasentransformation hängt mit der Größe der Oberfläche, an der die Reaktion stattfinden kann, zusammen. Wenn die Kristallstrukturen sich stark unterscheiden, gibt es nur kleine Kontaktflächen, an denen sich die Korundphase bilden kann. Sind sich die Kontaktflächen strukturell ähnlich (zweidimensionale Ähnlichkeit), verläuft die Reaktion bedeutend leichter (epitaktische Reaktion). Wenn sich die Kristallstrukturen insgesamt ähneln (dreidimensionale Ähnlichkeit) verläuft die Reaktion nochmals leichter und man spricht von einer topotaktischen Reaktion. Bei einer topotaktischen Umwandlung von A zu B wird z. B. das Kationengitter von A nicht verändert, während sich das Anionengitter umordnet [166]. Beide Phasen A und B besitzen also gleich kationische Teilgitter und unterschiedliche anionische Teilgitter. Das führt im Falle der Reaktion zwischen  $\alpha\text{-AlF}_3$  und  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  zu einer erleichterten Korundbildung aufgrund der identischen Raumgruppen. Deswegen ist die Pyrohydrolyse von  $\alpha\text{-AlF}_3$  zu Korund leichter möglich als in z. B. Magnesiumfluorid, trotz der doppelt so hohen Gitterenergie von  $\text{AlF}_3$ .

Die Vorbehandlung der Proben durch mechanische Aktivierung (Ultraschallbehandlung, Vermahlen) erhöht nicht nur die Oberfläche der Xerogel-Gemische durch die Verkleinerung der Partikel, sondern auch die Defektkonzentration im Festkörper sowie dessen Oberflächenenergie. Es wird also durch die mechanische Aktivierung Energie in den Festkörper eingebracht. Somit können Folgereaktionen bei Temperaturen ablaufen, bei denen sie ohne vorherige Aktivierung nicht stattfinden würden [7, 143, 165, 167, 168].

Um das Potenzial der Kombination von Fluoriddotierung und mechanischer Aktivierung abschätzen zu können, wurden weitere Temperungen der Pseudoböhmit-Aluminium(hydroxid)fluorid-Gemische bei 800 sowie 700°C vorgenommen. Auf der Basis ihrer Fähigkeit, die Phasenumwandlungstemperatur zu Korund abzusenken, wurden die Zusatzstoffe zum Teil in Gruppen eingeteilt. Das kristalline  $\alpha\text{-AlF}_3$  repräsentiert hierbei die kristallinen Aluminiumfluoride ( $\alpha\text{-AlF}_3$  und  $\beta\text{-AlF}_3$ ) während  $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{ H}_2\text{O}$  für die über die Sol-Gel Synthese hergestellten amorphen Aluminium(hydroxid)fluoride ( $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlF}_2(\text{OH})$  und  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ ) steht. In Tabelle 4-5 sind die nach der Temperung dieser Gemische in feuchter Luft erhaltenen Phasen zusammengefasst, Abbildung 4-7 (800°C) bzw. Abbildung 4-8 (700°C) zeigen die dazugehörigen Röntgenpulverdiffraktogramme.





**Abbildung 4-7:** Wasserfalldarstellung der Röntgenpulverdiffraktogramme von (a) AlOOH/ $\alpha$ -AlF<sub>3</sub>, (b) Sono-AlOOH/ $\alpha$ -AlF<sub>3</sub>, (c) Mill-AlOOH/ $\alpha$ -AlF<sub>3</sub>, (d) AlOOH/*am*-AlF<sub>3</sub>, (e) Sono-AlOOH/*am*-AlF<sub>3</sub>, (f) Mill-AlOOH/*am*-AlF<sub>3</sub>, (g) AlOOH/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (h) Sono-AlOOH/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (i) Mill-AlOOH/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (j) AlOOH/AlF<sub>3</sub>, (k) Sono-AlOOH/AlF<sub>3</sub>, (l) Mill-AlOOH/AlF<sub>3</sub>, (m) Sono-AlOOH und (n) Mill-AlOOH nach der Temperung bei 800°C in feuchter Luft.

Nach der Temperung bei 800°C zeigt sich, dass das Vermahlen der Proben den größten Effekt auf die Absenkung der Umwandlungstemperatur hat. Trotzdem spielt die Art des Additives eine entscheidende Rolle. Die beste Korundbildung wird durch den Einsatz von  $\alpha$ -AlF<sub>3</sub> als Additiv in Verbindung mit dem Vermahlen der Probe erreicht (Abbildung 4-7, c). Die Ultraschallbehandlung der Probe zeigt ebenfalls Reflexe von Korund, aber der Hauptteil des Phasengemisches besteht aus Übergangsaluminiumoxiden und es sind zusätzlich Reflexe von  $\alpha$ -AlF<sub>3</sub> im Röntgendiffraktogramm sichtbar (Abbildung 4-7, b). Sogar die unbehandelte Probe (AlOOH/ $\alpha$ -AlF<sub>3</sub>, Abbildung 4-7, a) zeigt eine beginnende Korundbildung während der Temperung bei 800°C. Die Hauptphase besteht aber aus Übergangsaluminiumoxiden und Resten von  $\alpha$ -AlF<sub>3</sub> (Tabelle 4-5). Die Verwendung von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Zusatzstoff führt in Verbindung mit dem Vermahlen der Probe zu ebenfalls hoher Korundbildung nach der Temperung bei 800°C (Mill-AlOOH/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Abbildung 4-7, i). Die Temperung des ultraschallbehandelten AlOOH/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gemisches führt zur Bildung von Übergangsaluminiumoxiden neben einer Korundphase (Abbildung 4-7, h). Auch bei der Verwendung von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Additiv und dem Verzicht auf mechanische Aktivierung der Probe (AlOOH/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Abbildung 4-7, g) zeigt sich im Röntgendiffraktogramm die beginnende Bildung von Korund. Bei Temperaturen unter 900°C scheint die Impfwirkung von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die Wirkung des Fluorides auf die Absenkung der Phasentransformationstemperatur zu übertreffen, da die Verwendung von amorphem Aluminiumfluorid (*am*-AlF<sub>3</sub>) als Zusatzstoff

insgesamt zu einer geringeren Korundbildung nach der Temperung führt (Abbildung 4-7, d–f). Der Korundgehalt in den getemperten Proben nimmt in der Reihenfolge: Mill-AlOOH/*am*-AlF<sub>3</sub>, Sono-AlOOH/*am*-AlF<sub>3</sub>, AlOOH/*am*-AlF<sub>3</sub> ab (Tabelle 4-5). Bemerkenswert ist, dass sowohl das unbehandelte AlOOH/ $\alpha$ -AlF<sub>3</sub>– als auch das AlOOH/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gemisch nach dem Tempern einen höheren Korundgehalt aufweisen als das gemahlene Mill-AlOOH/*am*-AlF<sub>3</sub>. Dieses Verhalten zeigt noch einmal den Einfluss des Zusatzstoffes im Vergleich zur mechanischen Aktivierung der Proben.

**Tabelle 4-5:** Vergleich der Wirksamkeit der Zusatzstoffe und der Vorbehandlung der Proben auf die Korundbildung von dotierten Pseudoböhmiten bei 800°C und 700°C.

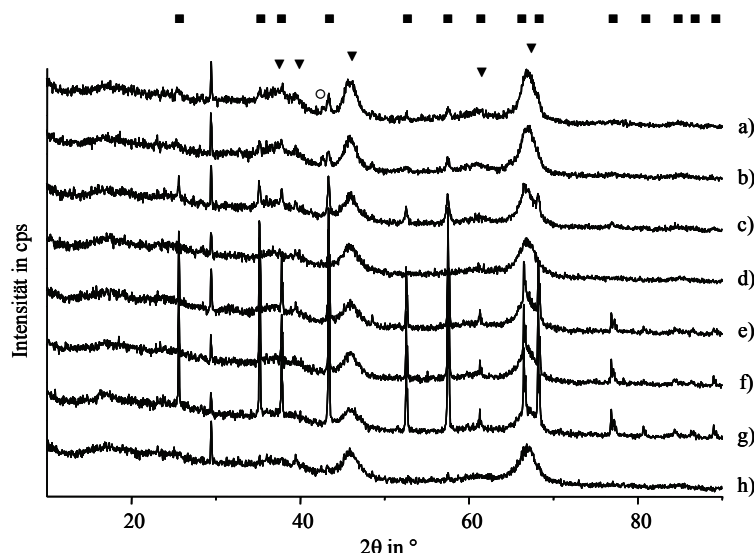
Probe	Phasenzusammensetzung nach Temperung bei:					
	800°C			700°C		
	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -AlF <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -AlF <sub>3</sub>
AlOOH/ $\alpha$ -AlF <sub>3</sub>	~	+	d	d	+	d
Sono-AlOOH/ $\alpha$ -AlF <sub>3</sub>	~	+	d	d	+	d
Mill-AlOOH/ $\alpha$ -AlF <sub>3</sub>	+	~	—	~	+	—
AlOOH/ <i>am</i> -AlF <sub>3</sub>	d	+	—	n.g.	n.g.	n.g.
Sono-AlOOH/ <i>am</i> -AlF <sub>3</sub>	d	+	—	n.g.	n.g.	n.g.
Mill-AlOOH/ <i>am</i> -AlF <sub>3</sub>	~	+	—	d	+	—
AlOOH/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~	+	—	d	+	—
Sono-AlOOH/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~	+	—	d	+	—
Mill-AlOOH/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+	~	—	~	+	—
AlOOH/AlF <sub>3</sub>	d	+	—	n.g.	n.g.	n.g.
Sono-AlOOH/AlF <sub>3</sub>	d	+	—	n.g.	n.g.	n.g.
Mill-AlOOH/AlF <sub>3</sub>	+	~	—	d	+	—
Sono-AlOOH	—	+	—	n.g.	n.g.	n.g.
Mill-AlOOH	d	+	—	n.g.	n.g.	n.g.

+: Hauptphase; ~: Nebenphase; d: noch detektierbar; —: nicht detektierbar; n.g.: nicht gemessen

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Übergangsaluminiumoxide, die Phasenanalyse erfolgte durch XRD.

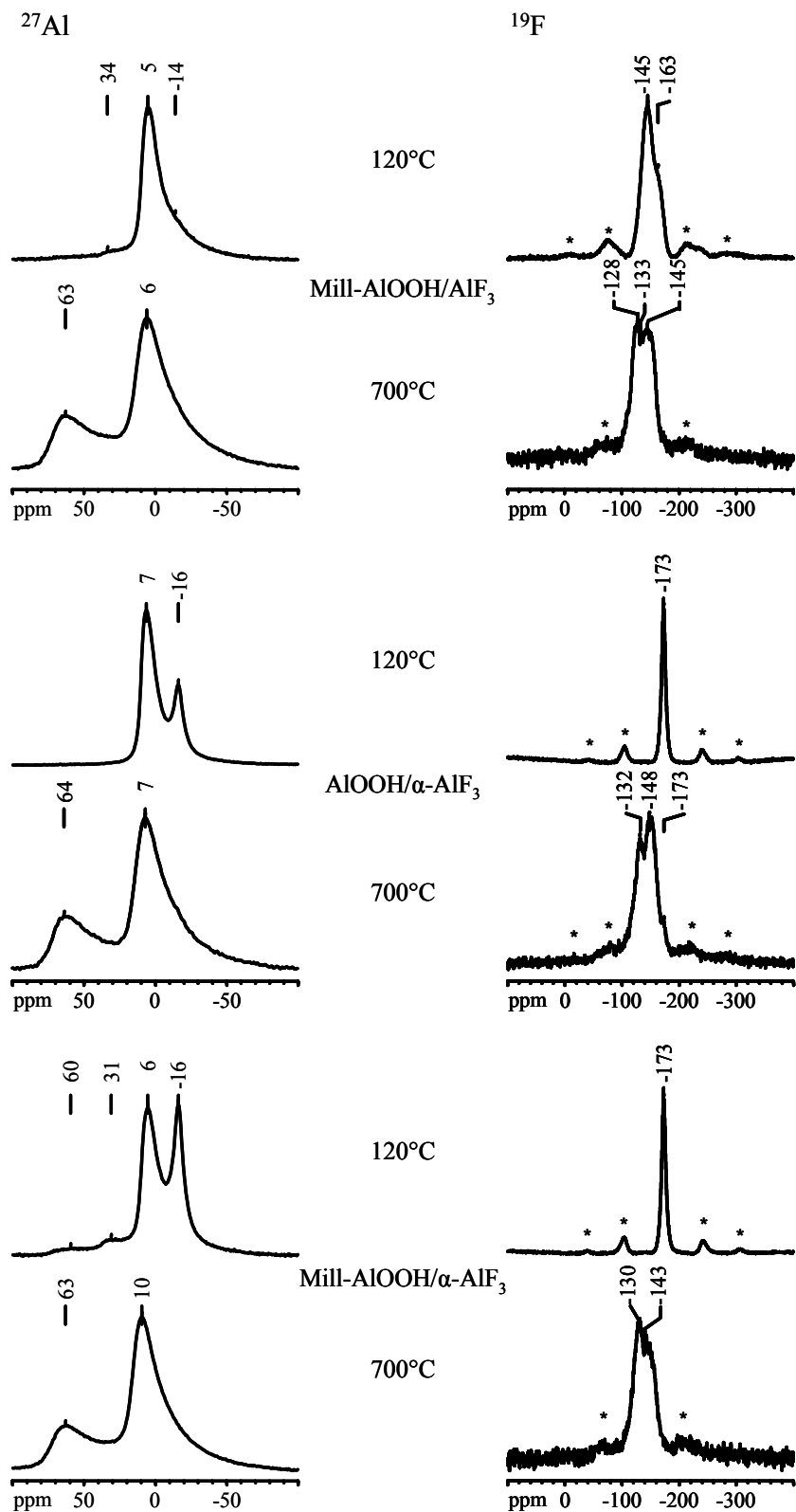
Ein überraschendes Ergebnis liefert die thermische Behandlung von Mill-AlOOH/AlF<sub>3</sub> (Abbildung 4-7, l). Der Gehalt an Korund im gebildeten Phasengemisch ist unerwartet hoch, während die anderen beiden Proben (Sono-AlOOH/AlF<sub>3</sub> und AlOOH/AlF<sub>3</sub>, Abbildung 4-7, j und k) nahezu korundfreie Phasen bilden. Offenbar führt die geringe Teilchengröße in

Verbindung mit der hoch gestörten Struktur des Additivs zu einer frühen Pyrohydrolyse der Al-F-Bindungen und somit zu einer nahezu kompletten Umwandlung des Additivs zu Korund. Die Temperung der mechanisch aktivierten Pseudoböhmit ohne Zusatzstoffe führt zu keiner nennenswerten Korundbildung (Abbildung 4-7, m und n).



**Abbildung 4-8:** Röntgenpulverdiffraktogramme von (a) AlOOH/ $\alpha$ -AlF<sub>3</sub>, (b) Sono-AlOOH/ $\alpha$ -AlF<sub>3</sub>, (c) Mill-AlOOH/ $\alpha$ -AlF<sub>3</sub>, (d) Mill-AlOOH/ $\alpha$ -AlF<sub>3</sub>, (e) AlOOH/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (f) Sono-AlOOH/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (g) Mill-AlOOH/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und (h) Mill-AlOOH/AlF<sub>3</sub> nach der Temperung bei 700°C in feuchter Luft. ■: Reflexe von Korund, ▼: Reflexe von Übergangsaluminiumoxiden, ○: Reflex von  $\alpha$ -AlF<sub>3</sub>.

Die Röntgendiffraktogramme der Pseudoböhmit-Aluminium(hydroxid)fluorid-Gemische, welche sogar nach der Temperung bei 700°C Korundreflexe zeigen, sind in Abbildung 4-8 gezeigt. In Tabelle 4-5 sind die identifizierten Phasen dieser Proben zusammengefasst. Wie erwartet, zeigt die gemahlene,  $\alpha$ -AlF<sub>3</sub>-dotierte Probe (Mill-AlOOH/ $\alpha$ -AlF<sub>3</sub>, Abbildung 4-8, c) nach der Temperung die intensivsten Korundreflexe (die Korundreflexe der  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-dotierten Proben (Mill-, Sono- und AlOOH/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Abbildung 4-8, e–g) rühren hauptsächlich vom bei der Synthese zugesetzten Additiv  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> her). Das Diffraktogramm von Mill-AlOOH/ $\alpha$ -AlF<sub>3</sub> (Abbildung 4-8, c) zeigt die Existenz von zwei Phasen, einer Korund- und einer Übergangsaluminiumoxid-Phase als Hauptbestandteil. Im Diffraktogramm sind keine Hinweise auf Reste von  $\alpha$ -AlF<sub>3</sub> zu finden. Da die lokale Korundbildung bei den angewandten tiefen Temperaturen von 700°C gerade erst beginnt und die XRD eine relativ hohe Nachweisgrenze besitzt, wurden zusätzlich <sup>27</sup>Al und <sup>19</sup>F MAS NMR Experimente an diesen Proben durchgeführt (Abbildung 4-9).



**Abbildung 4-9:**  $^{27}\text{Al}$  und  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren von Mill-AlOOH/ $\text{AlF}_3$ ,  $\text{AlOOH}/\alpha\text{-AlF}_3$  und Mill-AlOOH/ $\alpha\text{-AlF}_3$  nach der Trocknung bei 120°C und nach der Temperung bei 700°C in feuchter Luft. Gezeigt sind die zentralen Signale, die Rotationsfrequenzen betragen 25 kHz, NS ( $^{27}\text{Al}$ ) = 3600–4000, NS ( $^{19}\text{F}$ ) = 64, \*: Rotationsseitenbanden.

In Abbildung 4-9 sind die  $^{27}\text{Al}$  und  $^{19}\text{F}$  Spektren des  $\alpha\text{-AlF}_3$ -dotierten, gemahlene AIOOH-Xerogels (Mill-AIOOH/ $\alpha\text{-AlF}_3$ ) vor und nach der Temperung gezeigt. Das  $^{27}\text{Al}$  Spektrum der bei  $120^\circ\text{C}$  getrocknete Probe zeigt vier Peaks. Die Signale bei 60 und 31 ppm weisen auf vier- und fünffach sauerstoffkoordinierte Aluminiumzentren hin, die durch das Vermahlen in der Planetenmühle entstanden sind und den hohen Grad an struktureller Störung zeigen [134, 169]. Das Signal bei 6 ppm ist typisch für sechsfach sauerstoffkoordinierte Aluminiumzentren in AIOOH [134, 170], während das  $^{27}\text{Al}$  Signal bei -16 ppm und das  $^{19}\text{F}$  Signal bei -173 ppm  $\alpha\text{-AlF}_3$  anzeigen [42, 49, 135, 137]. Nach der Temperung bei  $700^\circ\text{C}$  zeigt das  $^{27}\text{Al}$  Spektrum zwei Signale bei 63 und 10 ppm, das typische spektrale Muster von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , einem Übergangsaluminiumoxid [134, 169, 171, 172]. Ein sichtbares Signal für Korund bei 13 ppm fehlt im  $^{27}\text{Al}$  Spektrum aber die Breite und Asymmetrie des Signals bei 10 ppm kann diesen Peak überlagern. Die Analyse der Form der Rotationsseitenbanden des  $^{27}\text{Al}$  SATRAS Spektrums von bei  $700^\circ\text{C}$  getempertem Mill-AIOOH/ $\alpha\text{-AlF}_3$  (Abbildung A-2, d) zeigt aber eine große Ähnlichkeit mit der Form der Seitenbanden von Korund (Abbildung A-2, e). Das  $^{19}\text{F}$  Spektrum (Abbildung 4-9) zeigt schwache Signale mit schlechtem Signal/Rausch-Verhältnis im Bereich zwischen -130 und -143 ppm, die Reste von  $\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaedern (mit  $x \leq 2$ ) in der Matrix anzeigen, welche durch die nahezu vollständige Zersetzung von  $\alpha\text{-AlF}_3$  durch die Pyrohydrolyse entstehen [42, 49, 135].

Das Diffraktogramm des ultraschallbehandelten,  $\alpha\text{-AlF}_3$ -dotierten AIOOH-Xerogels (Sono-AIOOH/ $\alpha\text{-AlF}_3$ ) zeigt ebenfalls Korundreflexe nach der Temperung bei  $700^\circ\text{C}$  (Abbildung 4-8, b). Der Gehalt an Korund ist allerdings geringer als in der gemahlene Probe und es sind zusätzlich Reflexe von  $\alpha\text{-AlF}_3$  detektierbar. Die Partikelgröße des ultraschallbehandelten Pseudoböhmit- $\alpha\text{-AlF}_3$ -Gemisches ist nicht klein genug, um bei  $700^\circ\text{C}$  das gesamte  $\alpha\text{-AlF}_3$  zu zersetzen.

Das unbehandelte  $\alpha\text{-AlF}_3$ -dotierte AIOOH-Xerogel (AIOOH/ $\alpha\text{-AlF}_3$ ) besitzt im Vergleich zu den mechanisch aktivierten Gemischen die größten Partikel. Das zeigt sich auch in der geringen Intensität der Reflexe von Korund (Abbildung 4-8, a). Zusätzlich sind Reste von  $\alpha\text{-AlF}_3$  neben intensiven Reflexen von Übergangsaluminiumoxiden detektierbar. Das  $^{27}\text{Al}$  Spektrum von ungetemperten AIOOH/ $\alpha\text{-AlF}_3$  (Abbildung 4-9) zeigt zwei Signale bei 7 ppm (sechsfach sauerstoffkoordiniertes Al in AIOOH [134, 170]) und bei -16 ppm ( $\alpha\text{-AlF}_3$  [42, 135, 137]). Im Gegensatz zum  $^{27}\text{Al}$  Spektrum von Mill-AIOOH/ $\alpha\text{-AlF}_3$  (Abbildung 4-9) sind keine Signale von vier- und fünffach koordinierten Aluminiumzentren sichtbar. Das  $^{19}\text{F}$  Spektrum von ungetemperten AIOOH/ $\alpha\text{-AlF}_3$  (Abbildung 4-9) zeigt einen einzelnen  $\alpha\text{-AlF}_3$ -Peak bei -173 ppm [42, 49, 135]. Das  $^{27}\text{Al}$  Spektrum der bei  $700^\circ\text{C}$  getemperten Probe zeigt

erneut zwei Signale bei 64 und 7 ppm, die typisch für Übergangsaluminiumoxide ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und andere) sind [134, 169, 171, 172]. Wieder ist das Hauptsignal bei 7 ppm sehr breit und asymmetrisch und kann ein Korundsignal bei 13 ppm überlagern. Unterstützt wird diese Vermutung durch die Form der Rotationsseitenbanden (Abbildung A-2, c), die zwar von „Pseudoböhmseitenbanden“ überlagert wird aber trotzdem der von Korund ähnelt (Abbildung A-2, e). Das  $^{19}\text{F}$  Spektrum der getemperten Probe (Abbildung 4-9) zeigt wenig intensive Signale mit einem schlechten Signal/Rausch-Verhältnis in einem Bereich von -132 bis -174 ppm. Offensichtlich sind noch Reste von  $\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaedern ( $x \leq 3$ ) sowie  $\alpha$ - $\text{AlF}_3$  in der Probe vorhanden [42, 49, 135].

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -dotierten  $\text{AlOOH}$ -Xerogele (Abbildung 4-8, e–g) zeigen deutlich den Einfluss der unterschiedlichen Partikelgrößen auf die Korundbildung. Die Intensität der Reflexe nimmt mit steigender Partikelgröße vom gemahlenen– über das ultraschallbehandelte– bis zum unbehandelten  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -dotierten  $\text{AlOOH}$ -Xerogel ab. Trotzdem ist  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Additiv in der Lage, die Phasenumwandlung von  $\text{AlOOH}$ -Xerogel in Korund bei 700°C in dem hier untersuchten Temperatur-Zeit-Regime beginnen zu lassen.

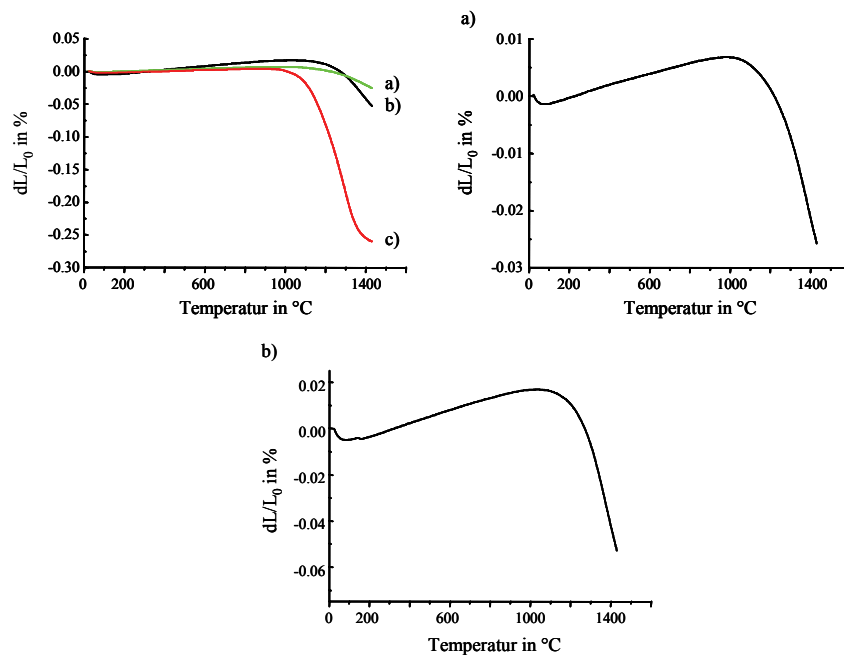
Im Diffraktogramm von getempertem Mill- $\text{AlOOH}/\text{AlF}_3$  (Abbildung 4-8, h) sind ebenfalls schwache Korundreflexe neben den Übergangsaluminiumoxiden als Hauptkomponente sichtbar. Wegen der, durch das Vermahlen erzeugten, kleinen Partikel beginnt die Pyrohydrolyse des Zusatzstoffes schon früh und das  $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{ H}_2\text{O}$  ist nahezu vollständig thermisch zu Aluminiumoxid abgebaut [14, 30, 50]. Im  $^{27}\text{Al}$  Spektrum von ungetempertem Mill- $\text{AlOOH}/\text{AlF}_3$  ist der Einfluss der mechanischen Aktivierung gut zu sehen (Abbildung 4-9). Das Signal bei 34 ppm zeigt die durch das Vermahlen erzeugten fünffach sauerstoffkoordinierten Aluminiumzentren und das Hauptsignal bei 5 ppm ( $\text{AlOOH}$ ) ist wegen der strukturellen Störung sehr breit und asymmetrisch [134, 169, 170]. Die Schulter bei -14 ppm wird vom  $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{ H}_2\text{O}$  Signal gebildet [30]. Das  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektrum besteht aus einem breiten Signal bei -145 ( $\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaeder mit  $x \leq 3$ , [30, 49, 135]) und einer breiten Schulter bei -163 ppm ( $\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaeder mit  $x \cong 5$ , [30, 49, 135]), einem typischen Wert für Aluminiumfluorid aus der Sol-Gel Synthese. Nach der Temperung bei 700°C zeigt das  $^{27}\text{Al}$  Spektrum von Mill- $\text{AlOOH}/\text{AlF}_3$  die beiden  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Signale bei 63 und 6 ppm [134, 169, 171, 172]. Die beginnende Bildung von Korund ist nur durch die Ähnlichkeit der Form der Rotationsseitenbanden von Mill- $\text{AlOOH}/\text{AlF}_3$  (Abbildung A-2, a) und Korund (Abbildung A-2, e) detektierbar. Das  $^{19}\text{F}$  Spektrum besteht aus breiten Signalen

mit schlechtem Signal/Rausch-Verhältnis mit Maxima in einem Bereich von -128 bis -145 ppm. Diese Signale stehen für Reste von  $\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaedern mit  $x \leq 2$  [30, 49, 135].

Der Vergleich der drei  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spektren der getemperten Proben zeigt eine Tieffeldverschiebung der Hauptsignale von 6 ppm ( $\text{Mill-AlOOH/AlF}_3$ ) über 7 ppm ( $\text{AlOOH}/\alpha\text{-AlF}_3$ ) bis hin zu 10 ppm ( $\text{Mill-AlOOH}/\alpha\text{-AlF}_3$ ). Diese Verschiebung in Richtung der Signallage von Korund (13 ppm) und die Annäherung der Gestalt der Rotationsseitenbanden an die von Korund unterstreichen den steigenden Korundgehalt in den Proben.

#### 4.2.5 Dilatometrie

Aufgrund der Tatsache, dass Phasentransformationstemperaturen zu Korund durch die Zumischung von Aluminium(hydroxid)fluoriden zu  $\text{AlOOH}$ -Xerogelen sehr weit abgesenkt werden können, wurden mit den unbehandelten und gemahlenen  $\alpha\text{-AlF}_3$ -dotierten Pseudoböhmiten Schwindungsmessungen durchgeführt (Abbildung 4-10). Die Wahl fiel auf die  $\alpha\text{-AlF}_3$ -dotierten Pseudoböhmite, weil sie den größten Einfluss auf die Absenkung der Phasenumwandlungstemperatur haben (Tabelle 4-5).



**Abbildung 4-10:** Schwindungskurven von Pulverpresslingen aus (a)  $\text{AlOOH}/\alpha\text{-AlF}_3$ , (b)  $\text{Mill-AlOOH}/\alpha\text{-AlF}_3$  und (c)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (TM-DAR). Die Schwindungskurve von Korund (c) dient als Referenz. Die Messungen erfolgten mit einer Heizrate von  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Zur besseren Sichtbarkeit, sind die einzelnen Schwindungskurven (a) und (b) nochmals vergrößert dargestellt.

Wie die Untersuchung des thermischen Verhaltens dieser Proben gezeigt hat, resultieren nach der Temperung bei 900°C reine Korundphasen, die eine geringe Partikelgröße aufweisen sollten. Somit könnten diese Phasen geeignete Ausgangsstoffe für die Herstellung von Korundkeramiken darstellen. Die Auswertung der Schwindungskurven zeigt aber, dass die Sinter Eigenschaften von  $\text{AlOOH}/\alpha\text{-AlF}_3$  und Mill- $\text{AlOOH}/\alpha\text{-AlF}_3$  (Abbildung 4-10, a und b) im Vergleich zu reinem Korund (Abbildung 4-10, c) eine Verwendung als Ausgangsstoff ausschließen. Es kommt bei den  $\alpha\text{-AlF}_3$ -dotierten Proben zu einer Aufblähung des Presslings durch die Verdampfung von oberflächlich anhaftendem Wasser, der Bildung von HF und  $\text{HAlF}_4$  sowie der Sublimation von  $\alpha\text{-AlF}_3$ . Die eigentliche Sinterung der Proben beginnt vergleichsweise spät und führt nur zu einer geringen Schrumpfung von etwa 2.5% ( $\text{AlOOH}/\alpha\text{-AlF}_3$ ) bzw. 5% (Mill- $\text{AlOOH}/\alpha\text{-AlF}_3$ ). Die durch das Vermahlen erzeugte geringe Partikelgröße hat deutlich sichtbare Auswirkungen auf das thermische Verhalten und die Sinterung von Mill- $\text{AlOOH}/\alpha\text{-AlF}_3$ . Durch die mechanische Aktivierung sind die Verdampfungs- und Sublimationsprozesse zwar deutlicher ausgeprägt aber die Sinterung beginnt früher und die Schrumpfung ist größer.

#### 4.2.6 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden die Einflüsse der mechanischen Aktivierung und der Fluorid-dotierung auf das Phasentransformationsverhalten von Pseudoböhmit untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Verwendung von  $\alpha\text{-AlF}_3$  als Zusatzstoff den größten Effekt auf die Absenkung der Phasentransformationstemperatur von  $\text{AlOOH}$ -Xerogel zu Korund hat. Alle  $\alpha\text{-AlF}_3$ -dotierten  $\text{AlOOH}$ -Xerogele (unbehandelt, ultraschallbehandelt, vermahlen) zeigten nach der Temperung bei 900°C in feuchter Luft eine komplette Phasentransformation zu Korund. Auch bei der Verwendung von  $\beta\text{-AlF}_3$  als Additiv liegen alle Pseudoböhmit-Gemische nach der Temperung bei 900°C als reine Korundphasen vor. Die Verwendung von amorphem Aluminiumfluorid als Zusatzstoff hat einen geringeren Effekt auf die Phasentransformation. Obwohl  $\text{am-AlF}_3$  während des Temperns selbst eine Phasentransformation zu  $\beta\text{-AlF}_3$  bzw. sogar  $\alpha\text{-AlF}_3$  durchläuft, findet ohne zusätzliche mechanische Aktivierung keine vollständige Korundbildung statt. Die Untersuchung des thermischen Verhaltens von  $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{H}_2\text{O}$  hat gezeigt, dass die Temperung bei 900°C in feuchter Luft nicht zu einer Kristallisation von  $\alpha\text{-AlF}_3$  führt (siehe Abschnitt 3.2). Aus diesem Grund kann die Absenkung der Phasentransformationstemperatur nur durch Pyrohydrolyseeffekte verursacht werden. Die Verkleinerung der Teilchen durch die Ultraschallbehandlung bzw. das Vermahlen hat ebenfalls einen enormen Einfluss auf das Phasentransformationsverhalten. So



kann die Phasentransformationstemperatur von AlOOH-Xerogel zu Korund durch Vermahlen der Probe von  $\sim 1200^{\circ}\text{C}$  auf  $\sim 1000^{\circ}\text{C}$  abgesenkt werden. Die Kombination beider Techniken führt während der Temperung bei  $900^{\circ}\text{C}$  zu einer vollständigen (Vermahlen) bzw. teilweisen (Ultraschallbehandlung) Korundbildung aller Gemische (Tabelle 4-4). Speziell die Kombination aus  $\alpha\text{-AlF}_3$ -Dotierung und dem Vermahlen der Probe führt zum Beginn der Korundbildung bei einer vergleichsweise tiefen Temperatur von nur  $700^{\circ}\text{C}$ .

### **4.3 Aluminium(hydroxid)fluoride als Sinteradditive bei der Herstellung von transparenten Korundkeramiken**

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Untersuchungen wurden in Kooperation mit dem *Fraunhofer-Institut für keramische Technologien und Systeme (IKTS)* durchgeführt. Die Herstellung von Keramiken ist ein komplexer, von vielen Faktoren abhängiger Prozess. Um die gewünschten Eigenschaften wie z. B. hohe Härte, Warmfestigkeit, Korrosionsbeständigkeit oder Transparenz zu erhalten, muss das Keramikgefüge nach der Sinterung eine homogene Größenverteilung und eine geringe Restporosität (= hohe Dichte) besitzen. Grundsätzlich gilt, dass eine Keramik umso härter ist, je höher ihre Dichte und je kleiner die Gefügekörner sind. Liegt die Korngröße im Wellenlängenbereich von sichtbarem Licht oder sogar darunter ( $< 700\text{ nm}$ ), tritt zusätzlich Transparenz auf. Die in der Keramik vorliegende Korngröße wiederum hängt direkt von der Sintertemperatur ab, da das Sintern durch Transportvorgänge ausgelöst wird, die wiederum ein Kornwachstum (und damit die Porenausheilung) bedingen. Um also eine transparente Keramik zu erhalten, muss die Sintertemperatur möglichst tief sein, was durch die Verwendung von nanoskopischen Ausgangspulvern erzielt werden kann. Allerdings ist die Verarbeitung von „Nanopulvern“ wegen ihrer Neigung zur Agglomeration und der schlechten Pressbarkeit zu Grünkörpern schwierig. Wird ein inhomogener Grünkörper gesintert, kommt es zu ungleichmäßigen Schrumpfungen des Körpers und die gewünschte Form der Keramik geht verloren. Da deshalb die Verwendung von Ausgangspulvern mit beliebig kleinen Teilchengrößen nicht möglich ist, kann die Sintertemperaturabsenkung durch den Einsatz von Sinteradditiven erreicht werden. Die Wirkung von Sinteradditiven beruht auf der Bildung einer flüssigen Phase, in der die bei der Sinterung ablaufenden Transportvorgänge schneller vonstatten gehen. Die Wirksamkeit des Additivs ist umso größer, je homogener es im Ausgangspulver verteilt ist. Zusätzlich steigt die Wirksamkeit des Sinteradditivs mit abnehmender Teilchengröße.

#### 4.3.1 Beschichtung von $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sprühgranulaten durch Aluminium(hydroxid)-fluorid-Sole

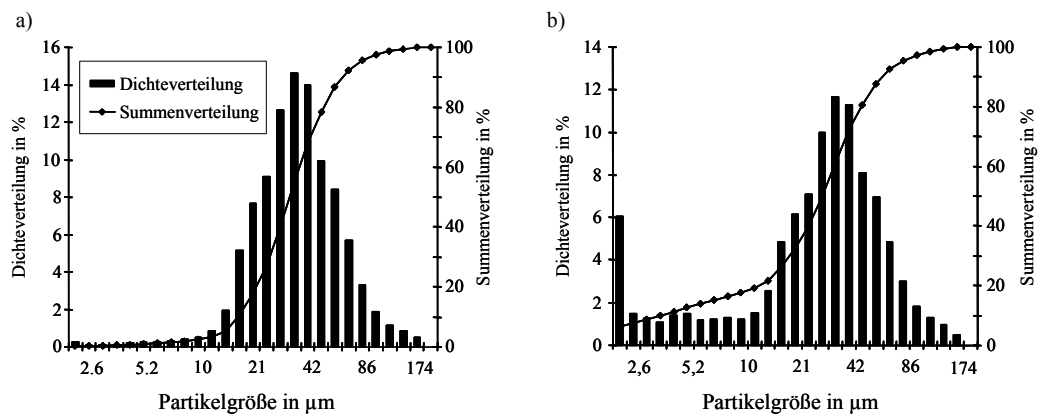
Die Voraussetzungen für die Verwendung von Aluminium(hydroxid)fluoriden als Sinterhilfsstoffe bei der Herstellung von Korundkeramiken anstelle von Magnesiumoxid scheinen günstig. Die kleinen Partikelgrößen der Aluminium(hydroxid)fluoride im Nanometerbereich ermöglichen eine sehr homogene Verteilung im  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Granulat. Es kommt durch den Zusatz des Additivs zu keiner „Verunreinigung“ der Keramik durch Fremdmetalle und zusätzlich werden die Aluminium(hydroxid)fluoride beim Sintern thermisch zu Aluminiumoxid abgebaut. Da der Herstellungsprozess der Korundkeramiken im *IKTS* bereits etabliert ist und deshalb möglichst wenig an der Herstellungsprozedur geändert werden soll, wurden zunächst  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Granulate mit Aluminium(hydroxid)fluorid-Solen beschichtet. Die Beschichtung der Sprühgranulate hat den Vorteil, dass diese direkt zu den Grünkörpern gepresst und anschließend gesintert werden können und so nur ein einzelner zusätzlicher Prozessschritt nötig ist. Eine Übersicht über die Eigenschaften der verschiedenen beschichteten Korundgranulate im Vergleich mit unbeschichtetem, MgO-dotiertem Standardgranulat (IKTS0) ist in Tabelle 4-6 gegeben.

**Tabelle 4-6:** Fluoridgehalte, Partikelgrößen, Grünlings- und Sinterdichten von Korundgranulaten, beschichtet mit Aluminium(hydroxid)fluoriden.

Probenname	Beschichtet mit	Fluoridgehalt	Partikelgröße (D 95%)	Grünlingsdichte	Sinterdichte
IKTS0	—	0 wt%	69.63 $\mu$ m	2.37 g/cm <sup>3</sup>	3.96 g/cm <sup>3</sup>
IKTS1	AlF(OH) <sub>2</sub> -Sol	0.08 wt%	70.12 $\mu$ m	2.31 g/cm <sup>3</sup>	3.90 g/cm <sup>3</sup>
IKTS2	AlF(OH) <sub>2</sub> -Sol	0.24 wt%	74.24 $\mu$ m	2.27 g/cm <sup>3</sup>	3.46 g/cm <sup>3</sup>
IKTS3	AlF <sub>3</sub> -Sol	0.08 wt%	62.99 $\mu$ m	2.31 g/cm <sup>3</sup>	3.90 g/cm <sup>3</sup>
IKTS4	AlF <sub>3</sub> -Sol	8 wt%	n.b.	1.17 g/cm <sup>3</sup>	n.b.

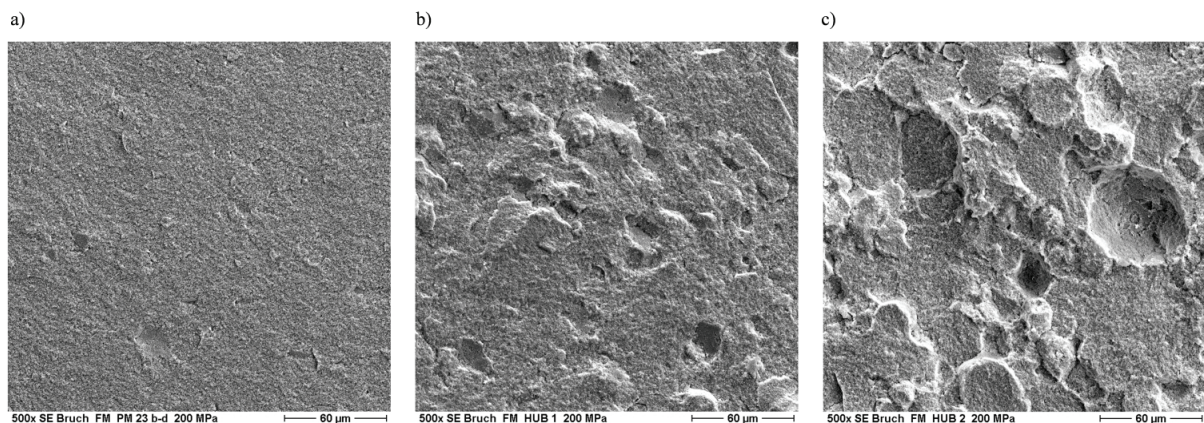
Der angegebene Fluoridgehalt ist bezogen auf die eingesetzte Menge an Korundgranulat. Grünlingsdichte nach uniaxialem Pressen einer Tablette von 30 mm Durchmesser bei 200 MPa Pressdruck. Sinterdichte nach Sinterung (2 Stunden) bei 1370°C. D 95%: Durchmesser von 95% der Partikel sind kleiner als der jeweilige Messwert; n.b.: nicht bestimmt.

Die Beschichtung der Granulate führt zu einer leichten Veränderung der Partikelgrößenverteilungen (Abbildung 4-11). Während die Partikelgrößenverteilung beim Standardgranulat in erster Näherung einer *Gauß*-Kurve folgt (Abbildung 4-11, a), bilden sich durch die Beschichtung der Granulate mit Aluminium(hydroxid)fluoriden größere Mengen an



**Abbildung 4-11:** Partikelgrößenverteilungen von (a) Standardgranulat (IKTS0) und (b) IKTS1. Die Messungen der dynamischen Lichtstreuung erfolgten in Wasser.

Teilchen mit kleinen Partikelgrößen (Abbildung 4-11, b). Diese Erhöhung des Feinstanteils im Granulat ist zum einen durch eine teilweise Zerstörung von Granulatkügelchen durch die mechanische Beanspruchung bei der Beschichtung (Rühren, Trocknen, Transport, etc.) erklärbar, zum anderen haften die Aluminium(hydroxid)fluoride nicht komplett auf dem Granulat und lösen sich sehr leicht wieder ab. Vor allem der hohe Anteil an Partikeln mit Durchmessern kleiner  $1,8\ \mu\text{m}$  (Abbildung 4-11, b, erster Messwert der Dichteverteilung) wird durch diesen Abrieb gebildet. Das Beschichten führt also nicht zur Ausbildung einer homogenen Aluminium(hydroxid)fluorid-Schicht auf den Granulatkügelchen, sondern zur Bildung eines Pulvergemisches. Alle beschichteten Granulate bilden bei Luftkontakt Agglomerate. Wegen der höheren Festigkeit dieser Agglomerate werden sie beim Pressen nicht komplett zerdrückt und die Presslinge weisen Risse und große Poren auf (Abbildung 4-12).

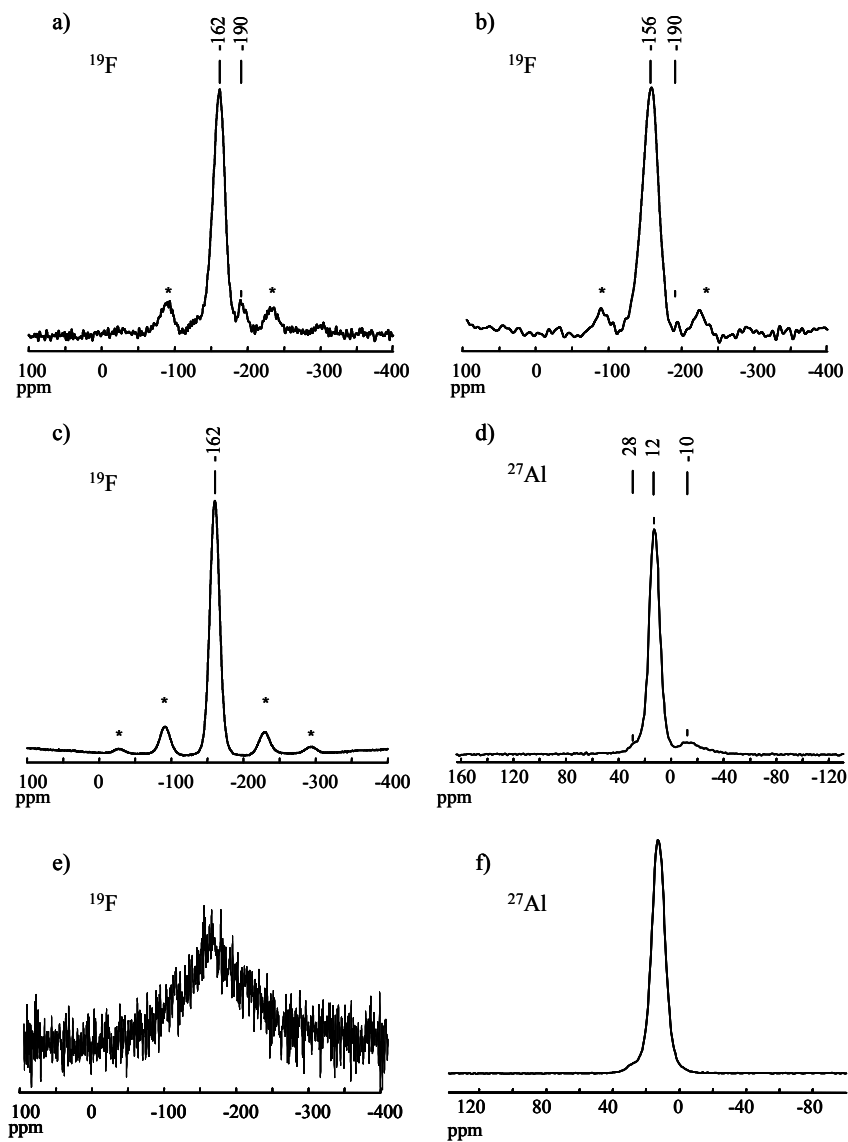


**Abbildung 4-12:** SEM-Aufnahmen (500-fache Vergrößerung) der Bruchflächen bei 200 MPa gepresster Tabletten von (a) IKTS0 (Standardgranulat), (b) IKTS1 (0.08 wt% Fluorid) und (c) IKTS2 (0.24 wt% Fluorid).

Die durch das Pressen erreichten Gründichten liegen bei allen beschichteten Granulaten unter dem Wert des Standardgranulates (Tabelle 4-6). Die Agglomerationsneigung nimmt dabei mit steigendem Fluoridgehalt der Beschichtung zu, was sich in den sinkenden Gründichten der gepressten Granulate widerspiegelt (Abbildung 4-12, b und c). Der Pressling aus dem  $\text{AlF}_3$ -beschichteten Korundgranulat mit 8 wt% Fluorid (IKTS4) war nicht selbsttragend und konnte deshalb nicht rasterelektronenmikroskopisch untersucht werden. Das  $\text{AlF}_3$ -beschichtete Korundgranulat IKTS3 verhält sich wegen des identischen Fluoridgehaltes wie das  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -beschichtete Granulat IKTS1 und wird deshalb nicht explizit besprochen.

Die beschichteten Korundgranulate wurden zusätzlich Festkörper-NMR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 4-13, a–d). Die  $^{19}\text{F}$  Spektren sind unabhängig vom Fluoridgehalt sehr ähnlich und durch ein intensives breites Signal bei etwa -160 ppm gekennzeichnet. Dieses Signal ist typisch für die verwendeten Aluminium(hydroxid)fluoride und zeigt das Vorliegen von  $\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaedern mit  $x = 4\text{--}5$  an [49, 135, 158]. Zusätzlich zu dem intensiven Signal tritt bei den Spektren der  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -beschichteten Proben IKTS1 und IKTS2 ein zusätzliches Signal bei etwa -190 ppm auf (Abbildung 4-13, a und b). Dieser Peak kann terminalen Fluorzentren zugeordnet werden [136, 137]. Im  $^{27}\text{Al}$  Spektrum von IKTS4 (Abbildung 4-13, d) sind aufgrund des hohen Zusatzstoffgehaltes neben dem typischen Korundsignal bei 12 ppm zwei neue Signale detektierbar. Das Signal bei 28 ppm wird von  $\text{AlO}_5$ -Einheiten verursacht, der Peak bei -10 ppm kann  $\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaedern aus dem Additiv zugeordnet werden.

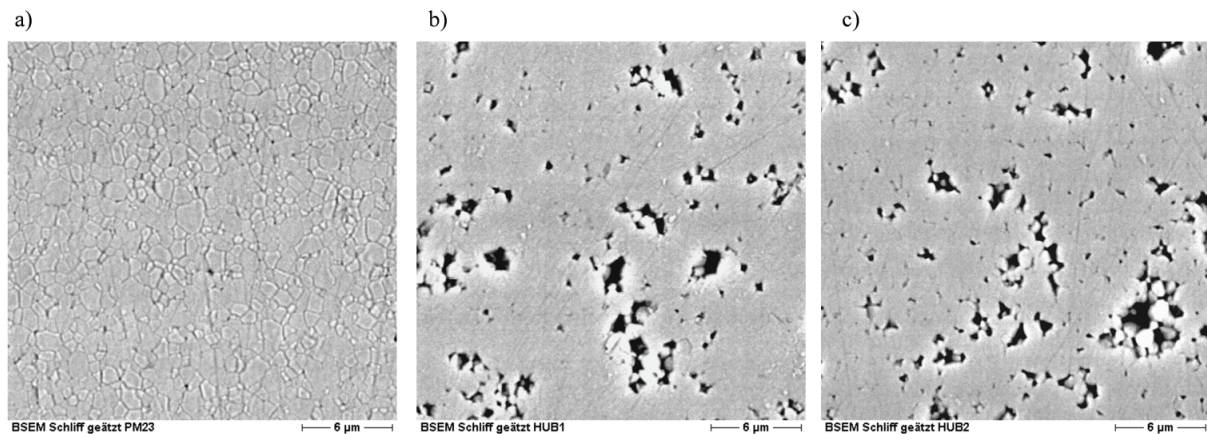
Die Sinterung des Standardgranulates (IKTS0) bei  $1370^\circ\text{C}$  führt zu einer Sinterdichte von  $3.96\text{ g/cm}^3$ , was schon nahe am Wert für die transparente Korundkeramik von  $3.98\text{ g/cm}^3$  liegt. Das erhaltene Gefüge ist sehr homogen und weist sowohl kleine Korngrößen, als auch eine geringe Korngrößenverteilung auf (Abbildung 4-14, a). Die vorhandene Restporosität kann durch eine *heißisostatische Nachverdichtung (HIP)* beseitigt werden. Durch die Sinterung von IKTS1 und IKTS2 werden Sinterdichten von 3.90 bzw.  $3.46\text{ g/cm}^3$  erreicht (Tabelle 4-6). Diese Werte sind von denen einer hochfesten Keramik weit entfernt und die SEM-Abbildungen (Abbildung 4-14, b und c) zeigen vergleichsweise große Löcher. Diese Gefügefehler entstehen durch Ausgasungsprozesse der Agglomerate, welche schon bei der Untersuchung des thermischen Verhaltens der Aluminium(hydroxid)fluoride und der Phasentransformation von Pseudoböhmit-Aluminium(hydroxid)fluorid-Gemischen beobachtet wurden (siehe Abschnitte 3.4 und 4.2.5). Diese Ausgasungsprozesse sind während der Sinterung von IKTS4 mit einem Fluoridgehalt von 8 wt% so stark, dass der Pressling sich um etwa 10% aufbläht und keinerlei mechanische Festigkeit besitzt.



**Abbildung 4-13:**  $^{19}\text{F}$  und  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spektren von (a) IKTS1, (b) IKTS2, (c) IKTS4 ( $^{19}\text{F}$ ) und (d) IKTS4 ( $^{27}\text{Al}$ ) nach dem Pressen bei 200 MPa sowie  $^{19}\text{F}$  und  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spektren von (e) IKTS4 ( $^{19}\text{F}$ ) und (f) IKTS4 ( $^{27}\text{Al}$ ) nach dem Sintern bei 1370°C. Gezeigt sind jeweils die zentralen Signale, die Rotationsfrequenzen betrugen 25 kHz, NS ( $^{27}\text{Al}$ ) = 3600–4000, NS ( $^{19}\text{F}$ ) = 64, \*: Rotationsseitenbanden.

Trotz der relativ geringen Sinterdichten von IKTS1 und IKTS2 war es nicht möglich, aus den gesinterten Tabletten homogene Pulver zu erhalten und diese mittels der Festkörper-NMR zu vermessen. Die „gesinterte“ Probe IKTS4 war jedoch mechanisch nicht stabil und sehr einfach zu zerreiben, sodass sie Festkörper-NMR-spektroskopisch untersucht werden konnte (Abbildung 4-13 e und f). Die Ausgasungsprozesse führen zu drastischen Veränderungen im  $^{19}\text{F}$  aber auch im  $^{27}\text{Al}$  Spektrum. Das Signal bei -10 ppm im  $^{27}\text{Al}$  Spektrum ist verschwunden und bestätigt den thermischen Abbau des Aluminiumfluorids. Das  $^{19}\text{F}$  Spektrum zeigt, gemessen am Ausgangssignal (Abbildung 4-13, c), praktisch keinen Fluoridgehalt mehr in der

Probe. Die Aluminiumfluoridabgabe über die Gasphase ist bei den beim Sintern herrschenden Temperaturen vollständig und sorgt für die geringe mechanische Festigkeit der Probe.



**Abbildung 4-14:** SEM-Aufnahmen (5000-fache Vergrößerung) der Schnittkanten von gesinterten Tabletten (1370°C) von (a) IKTS0 (Standardgranulat), (b) IKTS1 (0.08 wt% Fluorid) und (c) IKTS2 (0.24 wt% Fluorid).

#### 4.3.2 Zumischung der Aluminium(hydroxid)fluoride zu $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver

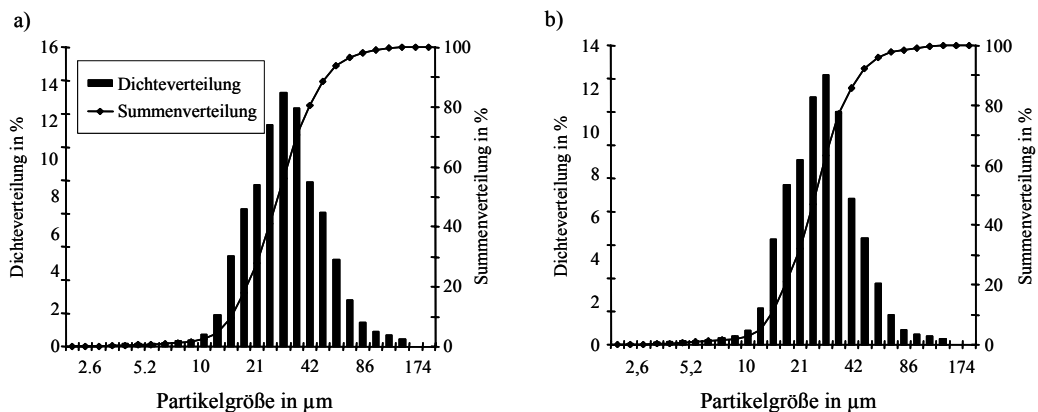
Die Beschichtung der Korundgranulate führt nicht zu einer homogenen Verteilung der Sinterhilfsstoffe. Es bilden sich nicht pressbare Agglomerate, die durch Ausgasungsprozesse beim Sintern zusätzlich noch große Poren im Gefüge bilden. Deswegen wurde versucht, die Verteilung der Additive im Korundpulver zu verbessern. Dafür wurden die Zusatzstoffe mit dem Korundpulver vermischt und durch Wasserzugabe verschlickert. Dieser Schlicker wurde anschließend durch Sprühgranulation getrocknet. Auch bei dieser Zumischungsmethode kann der etablierte Herstellungsprozess für hochfeste, transparente Keramiken weiterverwendet werden, da die Additivzumischung ohne Weiteres in den Prozessablauf integriert werden kann. In Tabelle 4-7 sind die Eigenschaften der dotierten Korundgranulate im Vergleich mit dem undotierten Standardgranulat aufgeführt. Da sich bei den Beschichtungsversuchen gezeigt hat, dass ein hoher Fluoridgehalt in den Proben zu mehr Gefügefehlern führt, ist ein Fluoridgehalt in den Korundpulvern von 0.08 wt% gewählt worden.

**Tabelle 4-7:** Fluoridgehalte, Partikelgrößen, Grünlings- und Sinterdichten von Korundgranulaten, dotiert mit Aluminium(hydroxid)fluoriden.

Probenname	Additiv	Fluoridgehalt	Partikelgröße (D 95%)	Grünlingsdichte	Sinterdichte
IKTS0	MgO	0 wt%	69.63 $\mu\text{m}$	2.37 g/cm <sup>3</sup>	3.90 g/cm <sup>3</sup>
IKTS5	AlF <sub>3</sub>	0.08 wt%	65.06 $\mu\text{m}$	2.37 g/cm <sup>3</sup>	3.78 g/cm <sup>3</sup>
IKTS6	AlF(OH) <sub>2</sub>	0.08 wt%	57.37 $\mu\text{m}$	2.33 g/cm <sup>3</sup>	3.77 g/cm <sup>3</sup>

Der angegebene Fluoridgehalt ist bezogen auf die eingesetzte Menge an Korundpulver. Grünlingsdichte nach uniaxialem Pressen einer Tablette von 30 mm Durchmesser bei 200 MPa Pressdruck. Sinterdichte nach Sinterung (2 Stunden) bei 1320°C. D 95%: Durchmesser von 95% der Partikel sind kleiner als der jeweilige Messwert.

Die durch die Sprühtrocknung von dotierten Korundpulvern hergestellten Granulate weisen eine, im Vergleich zu den beschichteten Granulaten, engere Partikelgrößenverteilung auf (Abbildung 4-15, a und b), der Anstieg der Kurven der Summenverteilung ist relativ steil. Durch die Zumischung der Additive vor der Sprühtrocknung kommt es zu keiner zusätzlichen mechanischen Belastung der Granulate wie beim Beschichten. Insgesamt sind die Zusatzstoffe homogen verteilt. Dieser Umstand zeigt sich auch im Fehlen des Feinstanteils im Granulat, wie er in den beschichteten Proben auftritt (Abbildung 4-11).

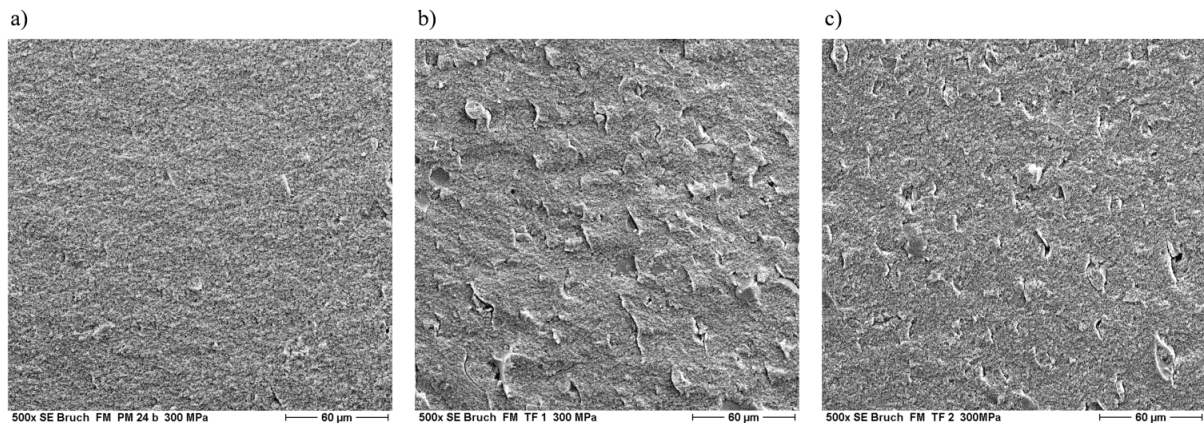


**Abbildung 4-15:** Partikelgrößenverteilungen von Sprühgranulaten aus (a) AlF<sub>3</sub>-dotiertem Korundpulver (IKTS5) und (b) AlF(OH)<sub>2</sub>-dotiertem Korundpulver (IKTS6). Die Messungen der dynamischen Lichtstreuung erfolgten in Wasser.

Die dotierten Korundgranulate wurden mit einem Pressdruck von 300 MPa zu Tabletten gepresst. Die Grünlingsdichten dieser Tabletten sind mit der undotierten Probe vergleichbar (Tabelle 4-7) und höher als in den beschichteten Proben. Die Bruchflächen dieser



Presslinge zeigen eine starke Verringerung der Agglomeration, auch wenn die Homogenität der Gefügestruktur der undotierten Probe nicht ganz erreicht wird (Abbildung 4-16).



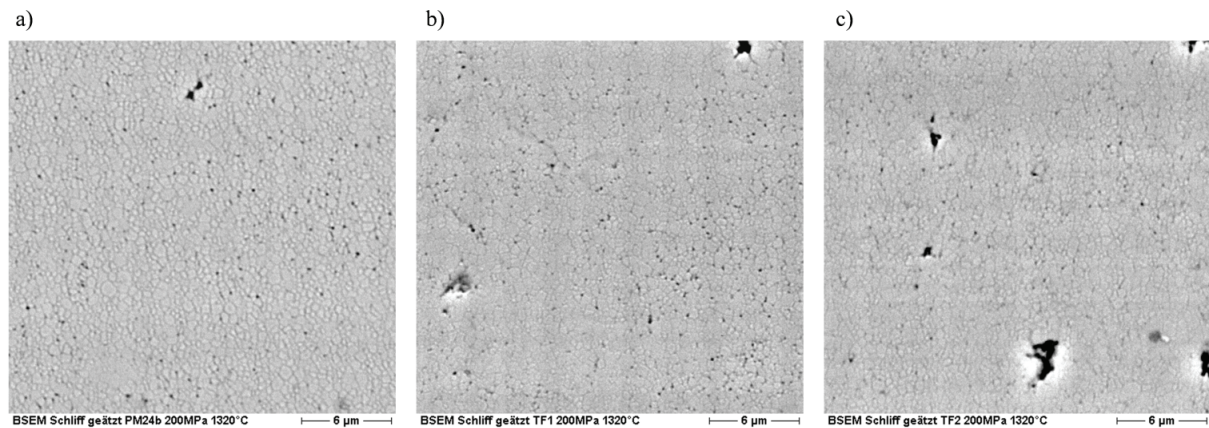
**Abbildung 4-16:** SEM-Aufnahmen (500-fache Vergrößerung) der Bruchflächen bei 300 MPa gepresster Tabletten von (a) IKTS0 (Standardgranulat), (b) IKTS5 ( $\text{AlF}_3$ -dotiert) und (c) IKTS6 ( $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -dotiert).

Durch das Vermischen der Aluminium(hydroxid)fluoride mit dem  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pulver in einer Mühle wird die Verteilung der Additive homogener. Das Aufschlämmen und die anschließende Sprühtrocknung des Schlickers bewirken aber trotzdem die Bildung von kleinen Agglomeraten, welche die Gefügehomoogenität verschlechtern. Auffällig ist, dass die Bruchkante von  $\text{AlF}_3$ -dotiertem gepresstem Korundgranulat (Abbildung 4-16, b) wesentlich rauer ist als beim  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ -dotierten gepressten Korundgranulat (Abbildung 4-16, c). Obwohl die BET-Oberfläche von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  etwa viermal größer ist als die von  $\text{AlF}_3$  und die dreifache molare Menge an  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  zugegeben werden muss, um einen identischen Fluoridgehalt zu erhalten, ist die Agglomerationsneigung von  $\text{AlF}_3$  trotz der besseren „Verdünnung“ im Korundpulver höher als die von  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ , wie schon die Untersuchung der Aluminium(hydroxid)fluoride als reine Phasen gezeigt hat (siehe Abschnitt 3.1).

Die nach Sinterung der mit Aluminium(hydroxid)fluoriden dotierten Presslinge bei  $1320^\circ\text{C}$  erreichten Sinterdichten sind sich sehr ähnlich aber weit von der Dichte von undotiertem Standardgranulat entfernt (Tabelle 4-7). Der Vergleich mit den beschichteten Proben ist schwierig, da unterschiedliche Sintertemperaturen angewandt wurden und die Temperaturdifferenz von  $50^\circ\text{C}$  schon einen sehr großen Einfluss auf die erreichbaren Dichten hat. So besitzt die undotierte, unbeschichtete Standardprobe (IKTS0) nach der Sinterung bei  $1370^\circ\text{C}$  eine Dichte von  $3.96\text{ g/cm}^3$  und nach der Sinterung bei  $1320^\circ\text{C}$  eine Dichte von  $3.90\text{ g/cm}^3$ . Auch die Korngrößen der bei höherer Temperatur gesinterten Probe sind sichtbar vergrößert. Trotz dieser Unterschiede kann durch SEM-Abbildungen der Schnittkanten der



dotierten Proben gezeigt werden, dass der geringe Fluoridgehalt in Verbindung mit der besseren Verteilung der Additive zu besseren Gefügen führt (Abbildung 4-17).



**Abbildung 4-17:** SEM-Aufnahmen (5000-fache Vergrößerung) der Schnittkanten von gesinterten Tabletten (1320°C) von (a) IKTS0 (Standardgranulat), (b) IKTS5 (AlF<sub>3</sub>-dotiert) und (c) IKTS6 (AlF(OH)<sub>2</sub>-dotiert).

Anders als es das Bruchbild der Grünlinge vermuten ließ, sind die Gefüge von IKTS5 und IKTS6 vergleichbar und es existieren kaum Unterschiede in der Anzahl und Größe der durch Agglomeration hervorgerufenen Poren. Die Korngrößen sind bei beiden dotierten Proben kleiner als im undotierten IKTS0 und zeigen die generelle Wirksamkeit der Aluminium(hydroxid)fluoride als Sinterhilfsmittel. Die Ausbildung von großen Poren ist im Vergleich zu den beschichteten Granulaten deutlich zurückgegangen, aber immer noch vorhanden. Die relativ geringen Sinterdichten resultieren aus der hohen Anzahl an kleinen Poren, die durch eine höhere Sintertemperatur und anschließendes heißisostatisches Nachverdichten geschlossen werden können. Die großen, durch Ausgasungsprozesse der Additive erzeugten Poren sind aber durch eine Verdichtung nicht mehr zu schließen und zerstören somit das Gefüge.

### 4.3.3 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden die Art der Zumischung sowie die Auswirkungen der Art und der Menge des Zusatzstoffs auf die Güte der resultierenden Keramik untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Beschichtung von Granulaten nicht ausreichend ist, um eine homogene Verteilung des Additivs im Grünkörper zu erhalten. Es kommt im Gegenteil zur Bildung von Agglomeraten, die wegen ihrer höheren Festigkeit nicht durch das Verpressen zerstört werden können. Die Agglomeratbildung ist dabei von der Menge an zugesetztem

Additiv abhängig und steigt mit dem Fluoridgehalt an. Zusätzlich sorgen diese Agglomerate durch ihre thermische Zersetzung für die Bildung von sehr großen Poren, die das Gefüge zerstören und somit die Bildung einer hochfesten, transparenten Keramik nicht zulassen. Bessere Ergebnisse werden durch die Zumischung der Zusatzstoffe zum  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver und der anschließenden Sprühtrocknung erreicht. Dadurch wird eine homogenere Verteilung der Aluminium(hydroxid)fluoride erreicht und die Agglomeratbildung wird reduziert. Die Auswirkungen auf die Gefügequalität der gesinterten Probekörper sind enorm, wie ein Vergleich der SEM-Abbildungen von Schnittkanten von dotierten und beschichteten, gesinterten Presslingen zeigt. Die generelle Wirksamkeit der zugesetzten Aluminium(hydroxid)fluoride als Sinterhilfsstoffe kann durch den Vergleich der Korngrößen nach dem Sinterprozess belegt werden. Alle additivhaltigen Proben besitzen geringere Korngrößen als die entsprechenden fluoridfreien Referenzproben. Trotz der gewünschten Verringerung des Kornwachstums durch die Additive, treten Ausgasungsprozesse bis zu Temperaturen über 1200°C auf, die das sich bildende Gefüge wieder zerstören. Wegen des Fluoridverlustes über die Gasphase beim Tempern, sind die Aluminium(hydroxid)fluoride als Sinterhilfsstoffe nicht geeignet.

Zusätzlich zu den Effekten der Additive ist der Einfluss der Sintertemperatur auf die Korngröße sichtbar geworden. Die Temperaturerhöhung von nur 50°C führt zu einer deutlichen Vergrößerung der entstehenden Gefügekörner und einer Verringerung der Anzahl der vorhandenen Poren. Diese temperaturabhängige Gefügeveränderung veranschaulicht die generelle Wichtigkeit von Sinterhilfsmitteln für die Herstellung von hochfesten Keramiken.

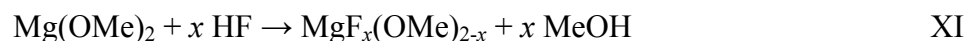
## 5 Magnesium(hydroxid)fluoride als reine Phasen

In diesem Kapitel werden die Synthese und die Charakterisierung von partiell nanokristallinen Magnesium(hydroxid)fluoriden mit unterschiedlichen Fluoridgehalten vorgestellt. Die Eigenschaften dieser über die wässrige fluorolytische Sol-Gel Synthese hergestellten Phasen werden miteinander verglichen.

Auch die Magnesium(hydroxid)fluoride sollen sowohl auf ihre Wirkung als Additive für die Absenkung der Phasentransformationstemperatur von böhmische Xerogelen zu Korund, als auch auf ihre Eignung als Sinterhilfsmittel bei der Herstellung von Korundkeramiken überprüft werden. Aus diesem Grund wird das thermische Verhalten der reinen Magnesium(hydroxid)fluorid-Phasen untersucht und besprochen.

### 5.1 Synthese und Charakterisierung

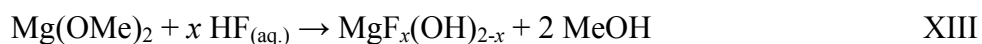
Im Jahr 2003 wurde erstmals über die fluorolytische Sol-Gel Synthese von oberflächenreichen Magnesiumfluoriden berichtet [22, 23]. Der Syntheseverlauf ist dabei analog zur Herstellung von *HS*-AlF<sub>3</sub> und kann auch auf die Synthese anderer Metallfluoride übertragen werden. Bei dieser Reaktion wird ein Magnesiumalkoxid (meist Magnesiummethoxid) in einem organischen Lösungsmittel mit wasserfreiem Fluorwasserstoff zur Reaktion gebracht (Gleichung XI). Wie schon bei der Herstellung von Aluminiumfluoriden, müssen in einem weiteren Schritt die organischen Reste durch eine Nachfluorierung aus den Magnesiumalkoxidfluoriden entfernt werden.



Um zu Magnesium(hydroxid)fluoriden zu gelangen, kann während der Sol-Gel Synthese nach der HF-Zugabe eine stöchiometrische Menge Wasser zugesetzt werden, welches die verbliebenen Alkoxidreste hydrolysiert (Gleichung XII). Auf diesem Weg gelang es, oberflächenreiche Magnesiumhydroxidfluoride mit Restkohlenstoffgehalten von etwa 5–8 wt% herzustellen [75].

Durch die Verwendung von Flusssäure anstelle des wasserfreien Fluorwasserstoffs gelingt die Synthese von hydroxylierten Magnesiumfluoriden mit nochmals höheren BET-Oberflächen und Restkohlenstoffgehalten von unter 3 wt% [173]. Die Hydrolyse der Alkoxidreste verläuft

langsamer als die Fluorolyse. Deswegen ist die Stöchiometrie der erhaltenen Phasen sehr gut durch die molare Menge an HF einstellbar (Gleichung XIII).



Die fluorolytische Sol-Gel Synthese von Magnesium(hydroxid)fluoriden durch Flusssäure führt zu nanoskopischen, partiell kristallinen Phasen mit großen bis extrem großen BET-Oberflächen (Tabelle 5-1).

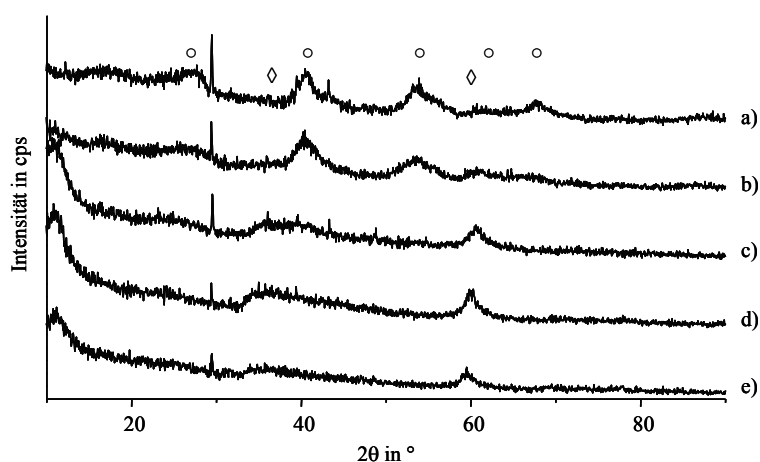
**Tabelle 5-1:** Ansatzgrößen, Ergebnisse der Elementaranalyse, BET-Oberflächen und Zusammensetzungen der  $\text{MgF}_x(\text{OR})_{2-x}$ .

Probenname	x	HF {LM}	Mg	F	H	C	BET-Oberfläche	Zusammensetzung
$\text{Mg(OH)}_2$	0	$\text{H}_2\text{O}$	35.8	0	4.9	11.4	n.b.	$\text{Mg(OH)}_{1.4}(\text{OMe})_{0.6}$
$\text{MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$	0.5	$\text{HF}_{(\text{aq.})}$ , 48 wt%	35.4	16.4	3.9	1.5	584 m <sup>2</sup> /g	$\text{MgF}_{0.52}(\text{OH})_{1.48}$
$\text{MgF(OH)}$	1	$\text{HF}_{(\text{aq.})}$ , 48 wt%	36.4	28.6	3.2	0.9 <sup>a</sup>	644 m <sup>2</sup> /g	$\text{MgF}_{0.94}(\text{OH})_{1.06}$
$\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$	1.5	$\text{HF}_{(\text{aq.})}$ , 48 wt%	n.b.	40.8	1.8	0.1 <sup>a</sup>	301 m <sup>2</sup> /g	$\text{MgF}_{1.36}(\text{OH})_{0.64}$
$\text{MgF}_2$	2	$\text{HF}_{(\text{aq.})}$ , 48 wt%	37.5	57.2	0.4	0.1 <sup>a</sup>	231 m <sup>2</sup> /g	$\text{MgF}_{1.95}(\text{OH})_{0.05}$

x: Äquivalente HF pro Mol  $\text{Mg(OMe)}_2$ ; n.b.: nicht bestimmt; Mg, F, H und C in wt%, \*: Lösungsmittel unmittelbar nach HF-Zugabe entfernt; a: unterhalb der Nachweisgrenze, der Fehler der Messung beträgt  $\pm 3$  wt%

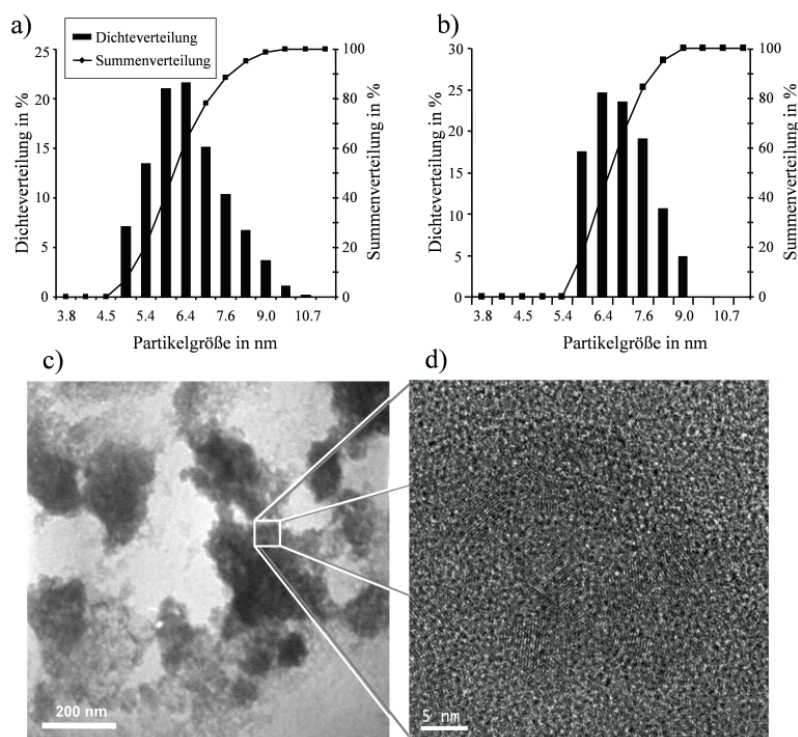
Die BET-Oberflächen der Verbindungen nehmen mit steigendem Fluoridgehalt ab. Diese Verringerung der Oberflächengröße kann zum einen auf die Verringerung der Anzahl von gut verbrückenden OH-Gruppen als auch auf die Abnahme von vergleichsweise großen, die lokale Struktur störenden Methoxidresten zurückgeführt werden [75]. Der Kohlenstoffgehalt der Proben nimmt mit steigendem Fluoridgehalt ab und ist ab dem  $\text{MgF(OH)}$  unterhalb der Nachweisgrenze der Elementaranalyse (C:  $0.9 \pm 3$  wt%). Das über die Sol-Gel Synthese aus Magnesiummethoxid hergestellte  $\text{Mg(OH)}_2$  besitzt einen Restkohlenstoffgehalt von 11 wt% und zeigt, dass die Hydrolyse der Methoxidreste allein durch Wasser nicht vollständig abläuft. Wenn zusätzlich aber HF anwesend ist, sinkt der Gehalt an Methoxidresten deutlich. Der verbleibende Kohlenstoffgehalt kann auf anhaftende Lösungsmittelreste und auf Reste von nicht hydrolysiertem polymerem Magnesiummethoxid und teilfluorierten  $\text{Mg}_x\text{F}_y(\text{OR})_z$ -

Clustern zurückgeführt werden [75, 95, 174, 175]. Solche teilfluorierten Verbindungen konnten isoliert und ihre Molekülstruktur im Kristall aufgeklärt werden [95] (Abbildung 2-11, c). Im Vergleich zu Magnesium(hydroxid)fluoriden, die über die nichtwässrige Sol-Gel Synthese mit methanolischem Fluorwasserstoff und anschließender Wasserzugabe hergestellt wurden, sind die Kohlenstoffgehalte der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen niedriger und die BET-Oberflächen größer [75]. Es zeigt sich, dass der Syntheseverlauf einen sehr großen Einfluss auf die gebildeten Phasen und ihre Eigenschaften hat. Einen Überblick über Auswirkungen verschiedener Syntheseparameter (Lösungsmittel, Alterungszeit des Gels, etc.) auf die Zusammensetzung und die lokale Struktur der Magnesium(hydroxid)fluoride geben Wuttke et al. [174]. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der bei 180°C getrockneten Proben sind in Abbildung 5-1 gezeigt.



**Abbildung 5-1:** Röntgenpulverdiffraktogramme von (a)  $\text{MgF}_2$ , (b)  $\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$ , (c)  $\text{MgF}(\text{OH})$ , (d)  $\text{MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$  und (e)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  nach der Trocknung bei 180°C. ○: Reflexe von Magnesiumfluorid, ◇: Reflexe von polymerem Magnesiummethoxid [174].

Das Diffraktogramm von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  zeigt, wegen der durch die Sol-Gel Synthese kleinen Teilchengrößen, keine Magnesiumhydroxidreflexe (Abbildung 5-1, e). Die auftretenden breiten, wenig intensiven Reflexe werden durch Reste von nicht- oder teilhydrolysiertem Magnesiummethoxid verursacht [174]. Trotz des steigenden Fluoridanteils und der damit verbundenen Verringerung des Restkohlenstoffgehaltes, treten die schwachen Reflexe des polymeren  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$  auch bei den Proben  $\text{MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$  und  $\text{MgF}(\text{OH})$  auf (Abbildung 5-1, c und d). Erst ab einem F : Mg-Verhältnis von größer 1 : 1 sind schwache Reflexe von Magnesiumfluorid detektierbar (Abbildung 5-1, a und b). Durch die hohe strukturelle Störung der Phasen und durch die kleinen Teilchengrößen sind die auftretenden Reflexe aber breit. DLS- und TEM-Messungen bestätigen die Befunde der Röntgenpulverdiffraktometrie (Abbildung 5-2).

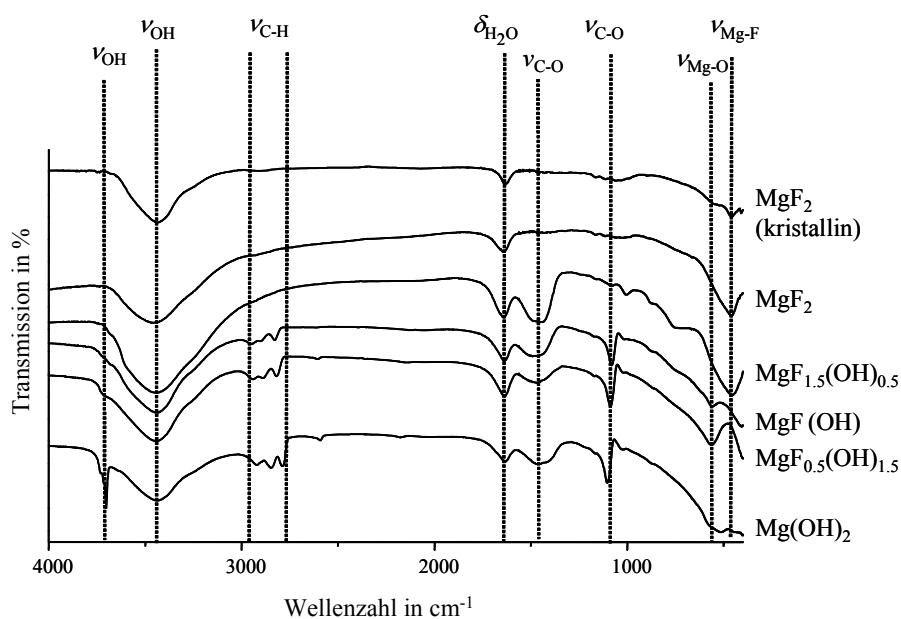


**Abbildung 5-2:** Partikelgrößenverteilungen von (a) MgF<sub>2</sub> und (b) MgF(OH) sowie TEM-Aufnahmen von MgF<sub>2</sub> auf amorphem Kohlenstofffilm im (c) Hellfeldmodus und der Vergrößerung des Ausschnittes im (d) Hochauflösungsmodus (HRTEM).

Die Messung der Partikelgrößenverteilung von MgF<sub>2</sub> und MgF(OH) (Abbildung 5-2, a und b) zeigt, dass die fluorolytische Sol-Gel Synthese zu nanoskopischen Magnesium-(hydroxid)fluoriden führt. Die D95%-Werte beider Proben sind mit 8.3 nm größer als bei den Aluminium(hydroxid)fluoriden (D95%: 5–7 nm). Dieser geringe Größenunterschied ist ausreichend, um Reflexe in der Röntgenpulverdiffraktometrie beobachten zu können. Die TEM-Abbildung von MgF<sub>2</sub> zeigt deutlich die Bildung von Agglomeraten in wässriger Suspension (Abbildung 5-2, c), welche aber durch Ultraschallbehandlung wieder zerkleinert werden können. Ohne die Ultraschallbehandlung der Proben sind bei DLS- und SEM-Messungen große Agglomerate (D95%: 1.8 µm) detektierbar (Abbildung A-3). In der Vergrößerung des Ausschnittes der TEM-Abbildung (Abbildung 5-2, d) sind gut die kristallinen Bereiche in einer amorphen Matrix zu erkennen. Die durch HRTEM beobachtbaren Netzebenenabstände betragen 0.33 bzw. 0.21 nm und passen gut zu kristallinem Magnesiumfluorid ( $d(110) = 0.327$  nm,  $d(111) = 0.223$  nm, PDF 72-2231). Die Differenzen zwischen den berechneten und gemessenen Werten sind eine Folge der grafischen Auswertung der Netzebenenabstände.

### 5.1.1 Infrarotspektroskopie

Um weitere Aussagen über die lokalen Strukturen der Magnesium(hydroxid)fluoride treffen zu können, wurden die Proben IR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 5-3). Alle FTIR-Spektren zeigen breite Banden der OH-Streckschwingung im Bereich von  $3000\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ , die sowohl von adsorbiertem Wasser als auch von verbrückenden OH-Gruppen gebildet werden [176]. Auch die Deformationsschwingung von adsorbiertem Wasser bei etwa  $1640\text{ cm}^{-1}$  ist bei allen Proben vorhanden. Im Vergleich zur kristallinen Referenzsubstanz sind die Banden der  $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ -Schwingung der amorphen oder teilkristallinen Proben aufgrund der gestörten Struktur aber breiter. Wie schon bei den Röntgendiffraktogrammen der Proben, gibt es auch bei den IR-Spektren Unterschiede. Das Spektrum von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  besitzt eine ausgeprägte, schmale Bande bei  $3704\text{ cm}^{-1}$ , die der OH-Streckschwingung isolierter OH-Gruppen zugeordnet werden kann [75]. Im Bereich zwischen  $2930$  und  $2780\text{ cm}^{-1}$  treten  $\nu_{\text{C-H}}$ -Schwingungen auf, die von Resten an Magnesiummethoxid oder adsorbiertem Methanol gebildet werden [176]. Diese Schwingungen bestätigen die Ergebnisse der XRD und der



**Abbildung 5-3:** FTIR-Spektren von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$ ,  $\text{MgF}(\text{OH})$ ,  $\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$  und  $\text{MgF}_2$  als KBr-Presslinge. Kristallines  $\text{MgF}_2$  dient als Referenzsubstanz.

Elementaranalyse. Die intensive, breite Bande bei etwa  $1460\text{ cm}^{-1}$  kann der  $\text{CO}$ -Streckschwingung von Hydrogencarbonationen zugeordnet werden, die durch die Reaktion von adsorbiertem  $\text{CO}_2$  mit basischen OH-Gruppen an der Oberfläche entstehen [75, 176, 177, 178]. Die Bildung von Hydrogencarbonaten an der Oberfläche erklärt auch die

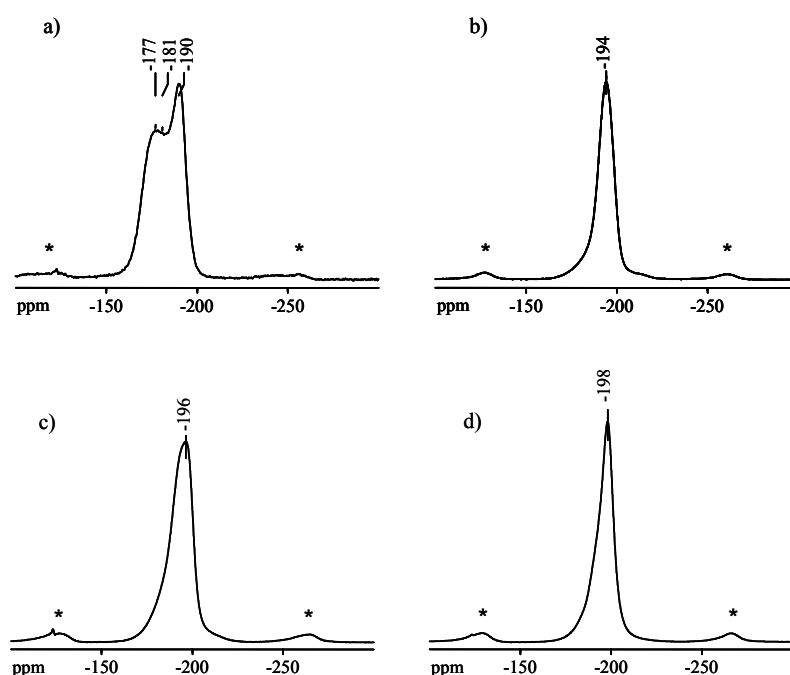
Intensitätsunterschiede der  $\nu_{\text{C-H}}$ - und der  $\nu_{\text{C-O}}$ -Banden des Spektrums. Die schmale Bande bei etwa  $1100\text{ cm}^{-1}$  rührt von CO-Streckschwingungen von Methoxidgruppen in adsorbiertem Methanol oder Resten von Magnesiummethoxid her. Die breite  $\nu_{\text{Mg-O}}$ -Bande bei etwa  $550\text{ cm}^{-1}$  zeigt eine große Verteilung von Mg–O-Bindungswinkeln und –längen an und belegt den hohen Grad an struktureller Störung in der Probe. Die FTIR-Spektren von  $\text{MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$  und  $\text{MgF}(\text{OH})$  sind dem von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  sehr ähnlich. Wieder können die typischen Schwingungsbanden von Methoxidresten ( $\nu_{\text{C-H}}$  zwischen  $2930$  und  $2780\text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_{\text{C-O}}$  bei etwa  $1100\text{ cm}^{-1}$ ), und Hydrogencarbonaten ( $\nu_{\text{C-O}}$  bei  $1460\text{ cm}^{-1}$ ) neben den breiten  $\nu_{\text{OH}}$ - und  $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ -Schwingungen beobachtet werden. Die Schwingung der isolierten OH-Gruppen bei etwa  $3700\text{ cm}^{-1}$  ist stark zurückgegangen, eine Folge der Fluorierung. Auch die Mg–O-Schwingungsbande wird mit steigendem Fluoridgehalt schmaler und weniger intensiv. Im IR-Spektrum von  $\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$  sind keine Methoxidreste mehr nachweisbar. Die Banden der CH- und CO-Streckschwingungen sind verschwunden, übrig ist nur die intensive Bande der CO-Schwingung der Hydrogencarbonationen bei  $1460\text{ cm}^{-1}$ . Anstelle der Mg–O-Schwingung kann nun eine Mg–F-Schwingung bei  $460\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Das IR-Spektrum von  $\text{MgF}_2$  ist dem von kristallinem  $\text{MgF}_2$  sehr ähnlich. Außer den OH- und  $\text{H}_2\text{O}$ -Schwingungen sind nur noch schmale Mg–F-Streckschwingungen zu beobachten. Die Abwesenheit der C–O-Schwingung von Hydrogencarbonationen zeigt, dass sich keine basischen OH-Gruppen auf der Oberfläche befinden [173, 179].

### 5.1.2 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Obwohl das Isotop  $^{25}\text{Mg}$  einen Kernspin von  $I = 5/2$  besitzt und mit einer natürlichen Häufigkeit von 10% vorkommt, sind  $^{25}\text{Mg}$  MAS NMR Experimente wegen der geringen Larmorfrequenz ( $24.5\text{ MHz}$  bei  $B = 9.4\text{ T}$ ) von  $^{25}\text{Mg}$  mit den meisten Probenköpfen nicht durchführbar. Deswegen wurden im Rahmen dieser Arbeit nur  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren der Magnesium(hydroxid)fluoride aufgenommen (Abbildung 5-4). Im  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektrum von  $\text{MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$  sind mindestens drei Signale mit Maxima bei  $-177$ ,  $-181$  und  $-190\text{ ppm}$  detektierbar (Abbildung 5-4, a). Wegen des geringen Fluoridgehaltes der Probe kommt es nicht zu einer Ausbildung von  $\text{MgF}_6$ -Oktaedern, die ein Signalmaximum bei  $-198\text{ ppm}$  aufweisen würden, sondern es werden  $\text{MgF}_4\text{O}_2$ - oder  $\text{MgF}_5\text{O}$ -Oktaeder (mit  $\text{O} = \text{OH}$  oder  $\text{OMe}$ ) gebildet [173]. Je mehr Fluorid sich im Oktaeder befindet, desto weiter hochfeldverschoben ist das Signal. Der Peak bei  $-177\text{ ppm}$  repräsentiert somit  $\text{MgF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaeder mit geringem Fluoridgehalt, während der Peak bei  $-190\text{ ppm}$  einen höheren



Fluoridgehalt anzeigt. Die Signale sind sehr breit und asymmetrisch und bestätigen die große strukturelle Störung der Probe. Eine genaue Zuordnung der Signale zu bestimmten  $\text{MgF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaedern wie bei den analogen Aluminium(hydroxid)fluoriden, ist nicht möglich, da es keine kristallinen Referenzsubstanzen mit definierter Zusammensetzung ( $\text{MgF}_x(\text{OH})_y$ ) gibt. Das  $^{19}\text{F}$  Spektrum von  $\text{MgF}(\text{OH})$  (Abbildung 5-4, b) unterscheidet sich deutlich vom Spektrum von  $\text{MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$ . Es ist nur noch ein breites, asymmetrisches Signal bei -194 ppm detektierbar. Die Hochfeldverschiebung des Maximums des Signals wird durch den höheren Fluoridgehalt in der Probe verursacht. Der asymmetrische Anstieg im Tieffeldbereich des Spektrums kann geringe Anteile von wenig fluorierten  $\text{MgF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaedern überlagern.



**Abbildung 5-4:**  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren von (a)  $\text{MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$ , (b)  $\text{MgF}(\text{OH})$ , (c)  $\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$  und (d)  $\text{MgF}_2$ . Gezeigt sind jeweils die zentralen Signale, die Rotationsfrequenzen betrugen 25 kHz,  $\text{NS } (^{19}\text{F}) = 64$ , \*: Rotationsseitenbanden.

Das Spektrum von  $\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$  wird von einem sehr breiten asymmetrischen Signal bei -196 ppm gebildet (Abbildung 5-4, c). Die Signalform und die Breite des Signals lassen vermuten, dass dieser Peak durch die Überlagerung von intensiven Signalen von  $\text{MgF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaedern mit unterschiedlichem Fluoridgehalt gebildet wird. Der nochmals höhere Fluoridgehalt der Probe führt im Vergleich zum  $\text{MgF}(\text{OH})$  zu einer erneuten Hochfeldverschiebung des Signalmaximums. Die Signallage des Spektrums von  $\text{MgF}_2$  (Abbildung 5-4, d) entspricht dem typischen Wert für  $\text{MgF}_6$ -Oktaeder in  $\text{MgF}_2$  [75]. Wegen der gestörten Struktur der Probe ist die Signalform durch einen asymmetrischen Anstieg im

Tiefelfeldbereich gekennzeichnet, der geringe Anteile an weniger fluorhaltigeren  $\text{MgF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaedern überlagern kann.

Wie schon bei den  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren der Aluminium(hydroxid)fluoride (siehe Abschnitt 3.1.2), führt der steigende Fluoridgehalt bei den Magnesium(hydroxid)fluoriden zu einer Hochfeldverschiebung der Signalmaxima. Aufgrund der Signallagen in einem Bereich von -177 bis -198 ppm kann vermutet werden, dass sich Oktaeder mit einer mittleren  $\text{MgF}_x\text{O}_{6-x}$ -Zusammensetzung von  $x \geq 3$  bilden. Wie die Versuche der mechanochemischen Synthese von Magnesiumfluorid aus z. B. Magnesiumhydroxid und Ammoniumfluorid gezeigt haben, liegen die Signalmaxima der  $^{19}\text{F}$  Signale der auf diese Weise herstellbaren „Magnesiumfluorooxide“ (wenig fluorierte Magnesiumhydroxide) in einem Bereich der chemischen Verschiebung von etwa -160 bis -175 ppm [180]. Somit ist eine (vorsichtige) Unterscheidung zwischen dem Vorliegen von  $\text{MgF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaedern in fluoridischer (anteilige Fluoridkoordination an allen Oktaedern, -177 bis -198 ppm) und oxidischer Matrix (Fluoridkoordination an wenigen Oktaedern, -160 bis -175 ppm) bzw. vier- und fünffach koordinierten  $\text{MgF}_x\text{O}_y$ -Spezies möglich.

### 5.1.3 Zusammenfassung

Die fluorolytische Sol-Gel Synthese mit Flusssäure führt zu nanoskopischen, hochgestörten Magnesium(hydroxid)fluoriden mit sehr großen BET-Oberflächen und geringen Restkohlenstoffgehalten. Die Elementaranalyse bestätigt die gut einstellbare Stöchiometrie der Proben durch die zugegebene Menge an HF. Die Röntgenpulverdiffraktometrie zeigt schwache und sehr breite Reflexe, was auf das Vorliegen von hochgestörten Phasen schließen lässt. Die Bestimmung der Partikelgrößen durch DLS und TEM bestätigen das Vorliegen von Primärpartikeln mit mittleren Größen von etwa 8 nm. Durch die große Oberfläche neigen die Magnesium(hydroxid)fluoride aber zur Agglomeration. Die Messung von FTIR-Spektren zeigt die Anwesenheit von Resten von Magnesiummethoxid in den Proben mit einem F : Mg-Verhältnis von kleiner gleich 1 und bestätigt die Ergebnisse der Elementaranalyse. Der *Brønsted*-basische Charakter der Magnesiumhydroxidfluoride kann durch die Bildung von Hydrogencarbonaten aus  $\text{CO}_2$  aus der Luft und OH-Gruppen an der Oberfläche nachgewiesen werden. Das durch die fluorolytische Sol-Gel Synthese hergestellte Magnesiumfluorid zeigt dieses Verhalten nicht und besitzt stattdessen sowohl (wenige) *Brønsted*-saure OH-Gruppen als auch *Lewis*-saure Zentren wie FTIR-spektroskopische Untersuchungen mit verschiedenen Sondenmolekülen gezeigt haben [173, 179]. Die  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren der

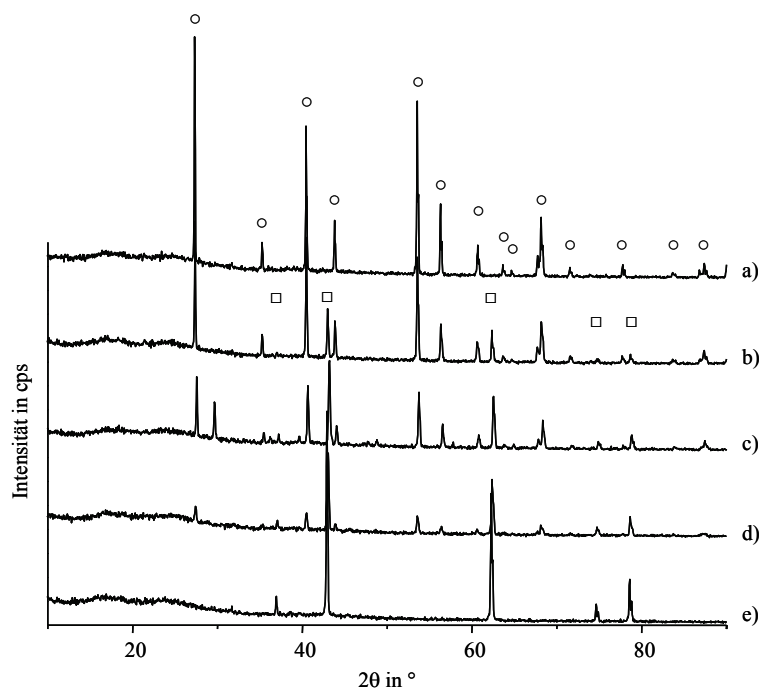
Magnesium(hydroxid)fluoride zeigen durch die Hochfeldverschiebung der Signalmaxima die Fluoridzunahme in den Proben, ähnlich wie in den Aluminium(hydroxid)fluoriden, an [30]. Die Signalformen und Halbwertsbreiten demonstrieren die strukturellen Störungen der Verbindungen. Zusätzlich kann durch die Lage der Peaks in einem Bereich von -177 bis -198 ppm gezeigt werden, dass die Magnesiummethoxide während der fluorolytischen Sol-Gel Synthese gleichmäßig fluoriert werden und nicht Magnesiumfluorid neben Magnesiumhydroxid gebildet wird.

## 5.2 Thermisches Verhalten

Da auch die Magnesium(hydroxid)fluoride als Additive für die Absenkung der Phasenumwandlungstemperatur von Pseudoböhmiten und als Sinterhilfsmittel bei der Korundkeramikherstellung verwendet werden sollen, ist die Kenntnis des thermischen Verhaltens der reinen Magnesium(hydroxid)fluorid-Phasen wichtig. Die in Abschnitt 3.2 ausgewählten Temperungsbedingungen (20°C/min. Heizrate, vier Stunden Haltezeit bei 900°C in feuchter Luft) wurden erneut bei der Untersuchung des thermischen Verhaltens der Magnesium(hydroxid)fluoride angewandt.

### 5.2.1 Röntgenbeugung

In Abbildung 5-5 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der bei 900°C in feuchter Luft getemperten Magnesium(hydroxid)fluoride gezeigt. Das Diffraktogramm von  $\text{MgF}_2$  (Abbildung 5-5, a) zeigt nach der Temperung in feuchter Luft ausschließlich Reflexe von kristallinem Magnesiumfluorid. Die Mg–F-Bindungen sind pyrolysebeständig und somit wird kein Magnesiumoxid gebildet, denn im Gegensatz zu  $\alpha\text{-AlF}_3$  und Korund, besitzen Magnesiumfluorid und Magnesiumoxid unterschiedliche Raumgruppen, weswegen keine kinetisch begünstigte, topotaktische Reaktion stattfinden kann. Die Temperung von  $\text{Mg(OH)}_2$  bei 900°C führt zur Entwässerung des Hydroxides und damit zur Bildung von phasenreinem Magnesiumoxid (Abbildung 5-5, e). Die teilfluorierten Proben  $\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$ ,  $\text{MgF(OH)}$  und  $\text{MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$  (Abbildung 5-5, b–d) zeigen nach der thermischen Behandlung bei 900°C sowohl Reflexe von  $\text{MgF}_2$  als auch Reflexe von MgO. Der sinkende Fluoridgehalt der Proben



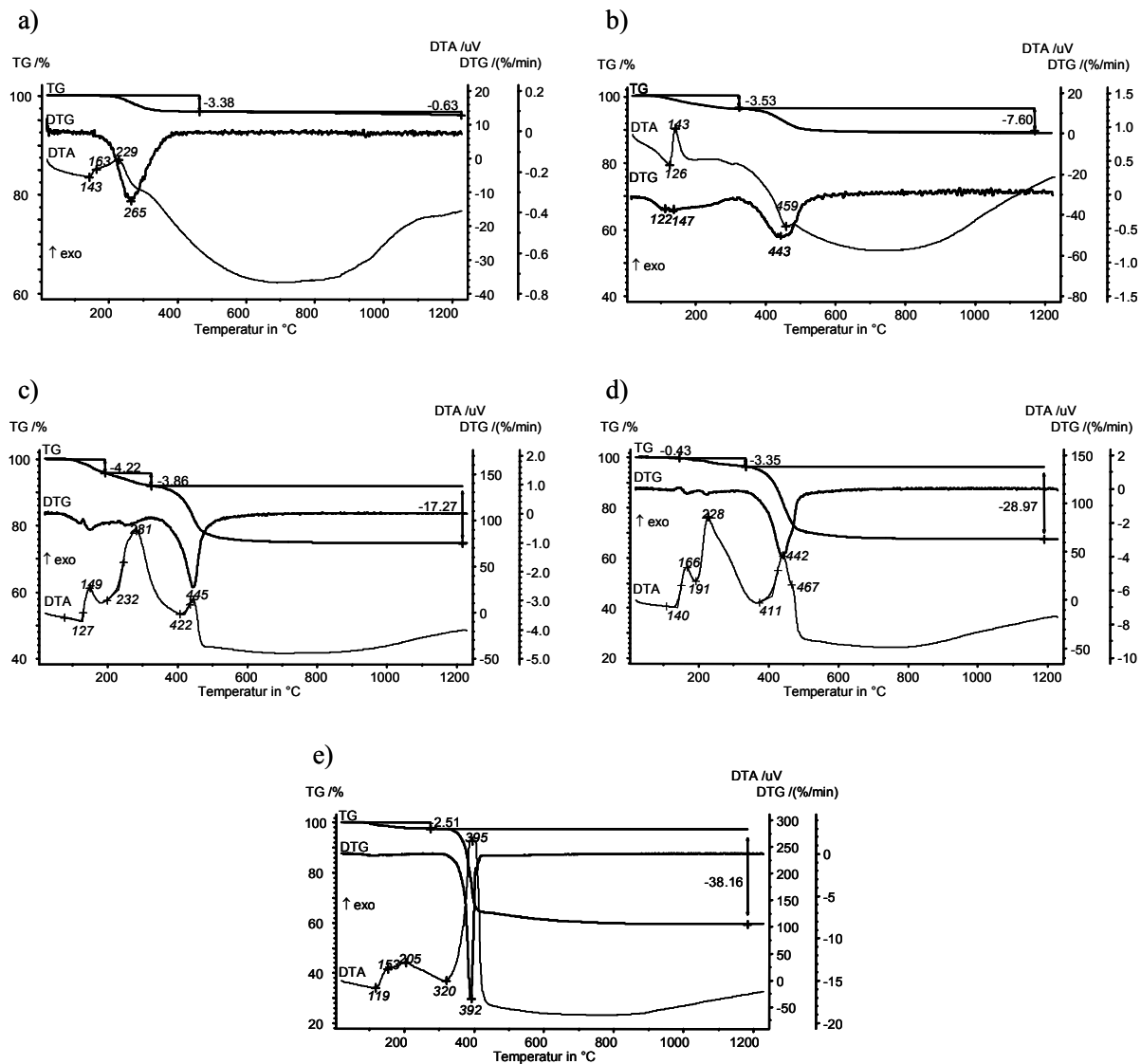
**Abbildung 5-5:** Röntgenpulverdiffraktogramme von (a)  $\text{MgF}_2$ , (b)  $\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$ , (c)  $\text{MgF}(\text{OH})$ , (d)  $\text{MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$  und (e)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  nach der Temperung bei  $900^\circ\text{C}$  in feuchter Luft. Die Heizraten betrugen jeweils  $20^\circ\text{C}/\text{min.}$ , die Haltezeiten vier Stunden. ○: Reflexe von Magnesiumfluorid, □: Reflexe von Magnesiumoxid.

kann gut durch die Abnahme der Intensitäten der  $\text{MgF}_2$ -Reflexe (Abbildung 5-5, von a nach e) und die Zunahme der Intensitäten der  $\text{MgO}$ -Reflexe beobachtet werden (Abbildung 5-5, von e nach a). Die zusätzlichen Reflexe im Diffraktogramm von getempertem  $\text{MgF}(\text{OH})$  (Abbildung 5-5, c) bei  $29.4^\circ$  und  $36.2^\circ$  werden vom Probenhalter verursacht und stellen keine Verunreinigung dar.

### 5.2.2 Differenzielle Thermoanalyse

Durch die Anwendung der differenziellen Thermoanalyse (DTA-TG) kann das thermische Verhalten der Magnesium(hydroxid)fluoride genauer untersucht werden. In Abbildung 5-6 sind die DTA-TG-Abbildungen der Magnesium(hydroxid)fluoride gezeigt. Die Abbildungen der massenspektrometrisch gekoppelten DTA-TG sind in Abbildung A-4 gezeigt. Die thermische Behandlung von  $\text{MgF}_2$  zeigt einen einstufigen Masseverlust in einem Temperaturbereich von etwa  $200\text{--}300^\circ\text{C}$  (Abbildung 5-6, a). Diese Stufe in der TG-Kurve zeigt den Verlust von adsorbiertem Wasser an. Ab etwa  $300^\circ\text{C}$  tritt ein weiterer kontinuierlicher Massenverlust von 0.6% auf, welcher gut dem theoretisch zu erwartenden Wert der Wasserabgabe aus der Probe entspricht (Tabelle 5-2). Obwohl die Probe nach der

DTA-Messung Reflexe von kristallinem  $\text{MgF}_2$  im Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt, ist kein exothermer Kristallisationspeak von  $\text{MgF}_2$  in der DTA-Kurve sichtbar. Der thermische Abbau von  $\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$  verläuft zweistufig (Abbildung 5-6, b). Die erste Stufe der TG-Kurve zeigt wieder den Verlust von adsorbiertem Wasser bei etwa  $140^\circ\text{C}$  an. Bei etwa  $440^\circ\text{C}$  kommt es zu einem weiteren Masseverlust von 7.6%, welcher im beschriebenen Temperaturbereich der Kondensation von OH-Gruppen zugeschrieben wird [181]. Der experimentelle Masseverlust entspricht relativ gut dem zu erwartenden Masseverlust bei der vollständigen Entwässerung durch die Kondensation der OH-Gruppen (Tabelle 5-2). Auch bei dieser Probe ist kein Kristallisationspeak ( $\text{MgO}$ - und  $\text{MgF}_2$ -Kristallisation) detektierbar.



**Abbildung 5-6:** DTA-TG-Aufnahmen von (a)  $\text{MgF}_2$ , (b)  $\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$ , (c)  $\text{MgF}(\text{OH})$ , (d)  $\text{MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$  und (e)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Alle Messungen erfolgten in Pt-Tiegeln in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre mit einer Heizrate von  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Die Entwässerung von  $\text{MgF}(\text{OH})$  verläuft in einem dreistufigen Prozess (Abbildung 5-6, c). Der erste Masseverlust tritt bei etwa  $150^\circ\text{C}$  auf und kann der Desorption von Wasser und der Abgabe von  $\text{CO}_2$  aus dem sich an der Oberfläche gebildeten Hydrogencarbonat zugeordnet werden. Die zweite Stufe der TG-Kurve bei etwa  $280^\circ\text{C}$  zeigt den Verlust von Hydrogencarbonat, gebunden an stärkeren Zentren, und Wasser an. Die Kondensation der OH-Gruppen und der thermische Abbau von (durch FTIR-Spektroskopie nachgewiesenen) Methoxidresten finden bei der gleichen Temperatur von etwa  $440^\circ\text{C}$  statt [181, 182, 183]. Zusätzlich findet bei dieser Probe eine Pyrohydrolyse von Mg–F-Bindungen statt, was den höheren Masseverlust (Tabelle 5-2) erklärt. Ein ähnliches Bild ergibt sich bei der thermischen Zersetzung von  $\text{MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$  (Abbildung 5-6, d). Erneut kann zwischen der Abgabe von an verschiedenen starken Zentren gebundenem  $\text{CO}_2$  und Wasser unterschieden werden (Peaks der DTA-Kurve bei  $166$  und  $228^\circ\text{C}$ ). Wie bei allen anderen Magnesiumhydroxidfluoriden kommt es bei einer Temperatur von etwa  $440^\circ\text{C}$  zur Kondensation von OH-Gruppen und zur Zersetzung der Methoxidreste. Zusätzlich tritt auch bei der Zersetzung von  $\text{MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$  eine Pyrohydrolyse von Mg–F-Bindungen auf, die zu einem höheren Massenverlust als dem theoretisch berechneten führt.

**Tabelle 5-2:** Theoretischer und experimentell durch DTA-Messungen bestimmter Massenverlust der Magnesium(hydroxid)fluoride bei vollständiger Entwässerung und Bildung von  $\text{MgF}_2$  und  $\text{MgO}$ .

Probenname	Zusammensetzung vor DTA	Masseverlust bei vollständiger Entwässerung	
		theoretisch	experimentell
$\text{MgF}_2$	$\text{MgF}_{1.95}(\text{OH})_{0.05}$	0.72%	0.63%
$\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$	$\text{MgF}_{1.36}(\text{OH})_{0.64}$	9.48%	7.60%
$\text{MgF}(\text{OH})$	$\text{MgF}_{0.94}(\text{OH})_{1.06}$	15.95%	17.27%
$\text{MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$	$\text{MgF}_{0.52}(\text{OH})_{1.48}$	22.58%	28.97%
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_{1.4}(\text{OMe})_{0.6}$	39.79%	38.16%

Zusammensetzung durch Elementaranalyse bestimmt (Tabelle 5-1).

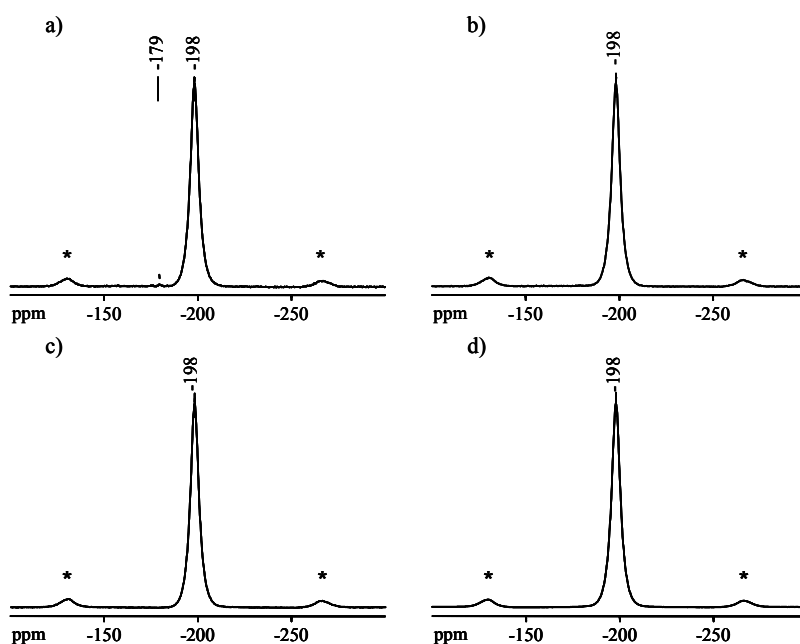
Der thermische Abbau von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ist wieder ein zweistufiger Prozess (Abbildung 5-6, e). Bei etwa  $150$  und  $200^\circ\text{C}$  kommt es zu geringen Masseverlusten. Bei vergleichsweise tiefen  $390^\circ\text{C}$  tritt die Zersetzung des methoxidhaltigen Magnesiumhydroxids ein. Das gleichzeitige Stattfinden der Kondensation der OH-Gruppen und der Zersetzung der Methoxidgruppen ist hier besonders gut zu beobachten, da der Anteil an MeO-Gruppen vergleichsweise hoch ist und der thermische Abbau deshalb nur von der Kondensation der OH-Gruppen überlagert

werden kann. Der theoretische und der experimentell bestimmte Masseverlust sind in guter Übereinstimmung und bestätigen die Ergebnisse der Elementaranalyse.

Alle Magnesium(hydroxid)fluoride zeigen ab einer Temperatur von etwa 500°C keine Veränderungen mehr. Die Zersetzung der Proben in Magnesiumfluorid und/oder Magnesiumoxid ist bei dieser Temperatur abgeschlossen und die Endprodukte zeigen keine weitere Reaktion oder Sublimation. Auffällig ist, dass bei keiner Probe ein Kristallisationspeak detektierbar ist, obwohl alle Proben nach der Zersetzung gut kristalline Phasen bilden.

### 5.2.3 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren der getemperten Magnesium(hydroxid)fluoride sind in Abbildung 5-7 gezeigt. Bis auf das Spektrum von getempertem  $\text{MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$  (Abbildung 5-7, a) sind alle Spektren nahezu identisch und zeigen ein einzelnes symmetrisches Signal bei -198 ppm. Sowohl die Signallage und -form als auch die Halbwertsbreiten entsprechen denen von kristallinem  $\text{MgF}_2$ . Das zusätzliche schwache Signal im Spektrum von  $\text{MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$  bei -179 ppm zeigt die Anwesenheit von Resten von  $\text{MgF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaedern mit  $x \geq 3$  an [75].



**Abbildung 5-7:**  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren von (a)  $\text{MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$ , (b)  $\text{MgF}(\text{OH})$ , (c)  $\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$  und (d)  $\text{MgF}_2$  nach der Tempierung bei 900°C in feuchter Luft. Gezeigt sind jeweils die zentralen Signale, die Rotationsfrequenzen betrugen 25 kHz, NS ( $^{19}\text{F}$ ) = 64, \*: Rotationsseitenbanden.

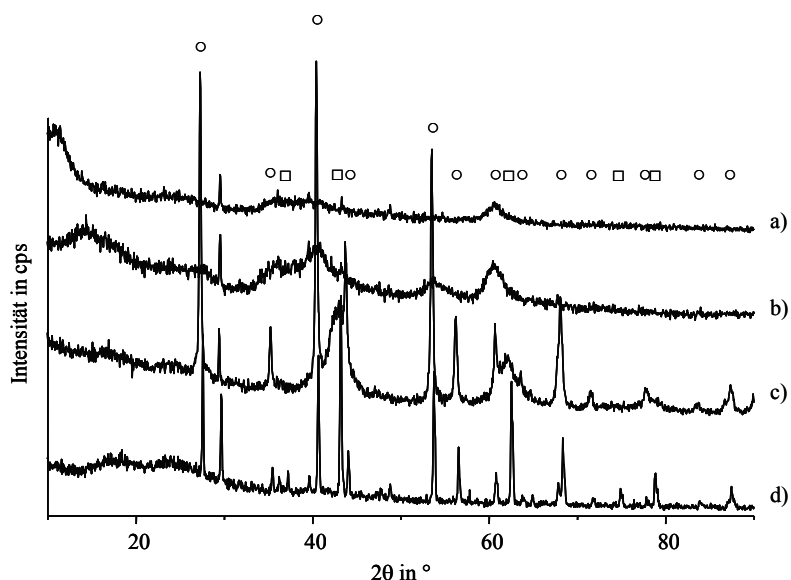
## 5.2.4 Zusammenfassung

Bei der thermischen Behandlung der Magnesium(hydroxid)fluoride kommt es durch die Kondensation der OH-Gruppen zu einer Dismutierung zu Magnesiumfluorid und Magnesiumoxid. Die Röntgenpulverdiffraktometrie zeigt, dass beide Verbindungen nach der Temperung bei 900°C gut kristallin vorliegen. Die thermoanalytischen Messungen bestätigen den *Brønsted*-basischen Charakter der Magnesiumhydroxidfluoride durch die Detektion von CO<sub>2</sub>, das durch die thermische Zersetzung von Hydrogencarbonaten entsteht. Diese CO<sub>2</sub>-Abgabe erfolgt bei Temperaturen unterhalb der Zersetzungstemperaturen von Magnesiumalkoxiden. Die <sup>19</sup>F NMR zeigt, dass Temperung bei 900°C außer beim MgF<sub>0.5</sub>(OH)<sub>1.5</sub> nicht zu einer Bildung von MgF<sub>x</sub>O<sub>6-x</sub>-Oktaedern führt, sondern dass die Dismutierung zu MgF<sub>2</sub> und MgO vollständig abläuft. Alle stattfindenden Reaktionen sind bei spätestens 500°C abgeschlossen und die Produkte bleiben beim weiteren Tempern unverändert.

## 5.3 Magnesium(hydr)oxidfluoride „MgFO<sub>0.5</sub>“

Wie schon bei den Aluminium(hydroxid)fluoriden (siehe Abschnitt 3.2.2), läuft auch die thermische Behandlung der Magnesiumhydroxidfluoride in einem mehrstufigen Prozess ab. Im Unterschied zu den Magnesiumhydroxiden, die über die fluorolytische Sol-Gel Synthese mit in organischen Lösungsmitteln kondensierter HF und anschließender Hydrolyse durch Wasser hergestellt wurden [75, 184], kommt es bei den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Magnesium(hydroxid)fluoriden nicht zu einem merklichen Masseverlust in der DTA bei Temperaturen unter 400°C. Aus diesem Grund werden die nach der Temperung bei 300°C und 500°C gebildeten Phasen näher untersucht. In Abbildung 5-8 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme von ungetempertem, von bei 300°C und 500°C im Argongasstrom getempertem (MgF(OH)-300 bzw. MgF(OH)-500) und von bei 900°C getempertem MgF(OH) gezeigt. Die ungetemperte Probe zeigt nur sehr schwache, breite Reflexe von Magnesiumfluorid. Das Tempern bei 300°C führt zu einer Intensitätssteigerung der Reflexe. Bei dieser Temperatur kommt es laut DTA zu einer Wasser- und CO<sub>2</sub>-Abgabe, die offenbar zu einer beginnenden Kristallisation von Magnesiumfluorid führt (Abbildung 5-8, b). Das weitere Erhitzen von MgF(OH) auf 500°C zeigt im XRD die fortgeschrittene Kristallisation von MgF<sub>2</sub> und die beginnende Kristallisation von MgO (Abbildung 5-8, c). Das Diffraktogramm von MgF(OH)-500 bestätigt die Ergebnisse der DTA-Messung und zeigt, dass die Kondensation der OH-Gruppen bei Temperaturen unter 500°C stattfindet.

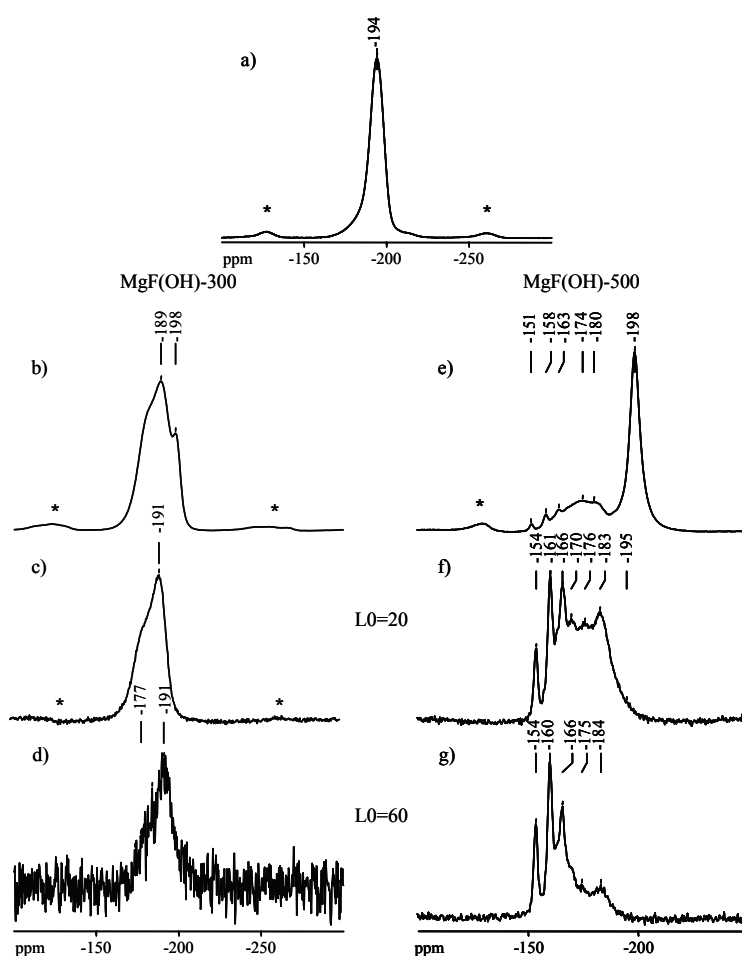




**Abbildung 5-8:** Röntgenpulverdiffraktogramme von (a)  $\text{MgF}(\text{OH})$  nach dem Trocknen bei  $180^\circ\text{C}$ , (b)  $\text{MgF}(\text{OH})$  nach dem Tempern bei  $300^\circ\text{C}$  in Ar-Atmosphäre, (c)  $\text{MgF}(\text{OH})$  nach dem Tempern bei  $500^\circ\text{C}$  in Ar-Atmosphäre und (d)  $\text{MgF}(\text{OH})$  nach der Temperung bei  $900^\circ\text{C}$  in feuchter Luft. Die Heizraten beim Entwässern betrugen jeweils  $5^\circ\text{C}/\text{min.}$ , sonst  $20^\circ\text{C}/\text{min.}$ , die Haltezeiten vier Stunden. ○: Reflexe von Magnesiumfluorid, □: Reflexe von Magnesiumoxid.

Die Temperung bis  $900^\circ\text{C}$  führt wie schon in Abschnitt 5.2.1 beschrieben zur Bildung von kristallinem  $\text{MgF}_2$  und  $\text{MgO}$  (Abbildung 5-8, d). Da durch die Röntgenbeugung nur kristalline Phasen mit ausreichend großen Kristalliten detektiert werden können, wurden zusätzlich  $^{19}\text{F}$  MAS und  $^{19}\text{F}$  MAS *spin echo* Experimente durchgeführt (Abbildung 5-9). Nach der Temperung bei  $300^\circ\text{C}$  verändert sich das Spektrum von  $\text{MgF}(\text{OH})$ -300 stark (Abbildung 5-9, b). Es resultiert ein sehr breites asymmetrisches Signal, das aus der Überlagerung von mindestens drei Peaks gebildet wird. Die Signallage bei  $-198$  ppm zeigt  $\text{MgF}_6$ -Oktaeder wie im  $\text{MgF}_2$  an und bestätigt die Ergebnisse der Röntgenbeugung. Das intensivere Signal bei  $-189$  ppm und die Schulter im Tieffeldbereich des Spektrums zeigen die Anwesenheit von  $\text{MgF}_5\text{O}$ - und  $\text{MgF}_4\text{O}_2$ -Oktaedern [75], wie schon im Spektrum von ungetempertem  $\text{MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$  (siehe Abschnitt 5.1.2). Die *spin echo* Spektren von  $\text{MgF}(\text{OH})$ -300 (Abbildung 5-9, c und d) zeigen nur den Intensitätsrückgang des vergleichsweise schnell relaxierenden  $\text{MgF}_2$ -Signals und deuten die Existenz von  $\text{MgF}_3\text{O}_3$ -Oktaedern mit einer chemischen Verschiebung von  $-177$  ppm an [75]. Eine größere Veränderung der Spektrenform wird durch die Temperung bei  $500^\circ\text{C}$  verursacht (Abbildung 5-9, e). Ein intensives Signal bei  $-198$  ppm bestätigt die Existenz von  $\text{MgF}_2$ . Es treten weitere Signale mit Werten der chemischen Verschiebung von  $-180$  und  $-174$  ppm ( $\text{MgF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaedern, mit  $x = 5-2$ ) sowie Signale im

Bereich von -151 bis -163 ppm auf. Diese Signale können durch sich in oxidischer Matrix befindliche  $\text{MgF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaeder (mit  $x = 1-2$ ) oder eventuell durch fünf- und vierfach koordinierte  $\text{MgF}_x\text{O}_{5-x}$ - oder  $\text{MgF}_x\text{O}_{4-x}$ -Spezies hervorgerufen werden [75, 180]. Solche Tieffeldverschiebungen von Signalen durch die Bildung von unterkoordinierten Spezies sind schon bei den Aluminium(hydr)oxidfluoriden beobachtet worden [30, 64] (siehe Abschnitt 3.3.4). Die Signale im Tieffeldbereich treten durch die Erhöhung der L0-Verzögerung deutlicher hervor, es können aber durch die Anwendung der rotorsynchronisierten *spin echo* NMR keine weiteren Fluor-Spezies detektiert werden. Die  $^{19}\text{F}$  NMR zeigt aber, dass die thermische Behandlung von  $\text{MgF}(\text{OH})$  bis  $500^\circ\text{C}$  noch nicht zur vollständigen Dismutierung in  $\text{MgF}_2$  und  $\text{MgO}$  führt, sondern dass noch  $\text{MgF}_x\text{O}_y$ -Spezies vorhanden sind.



**Abbildung 5-9:**  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren von (a)  $\text{MgF}(\text{OH})$ , (b)  $\text{MgF}(\text{OH})$ -300 und (e)  $\text{MgF}(\text{OH})$ -500 sowie rotorsynchronisierte  $^{19}\text{F}$  MAS *spin echo* Spektren von  $\text{MgF}(\text{OH})$ -300 (c und d) sowie  $\text{MgF}(\text{OH})$ -500 (f und g). Gezeigt sind jeweils die zentralen Übergänge, die Rotationsfrequenzen betrugen 25 kHz. Die rotorsynchronisierten echo Experimente (c und f) wurden mit einer Verzögerung (L0) von 20, und die rotorsynchronisierten echo Experimente (d und g) wurden mit einer Verzögerung (L0) von 60 Rotorperioden und NS = 32 aufgenommen.

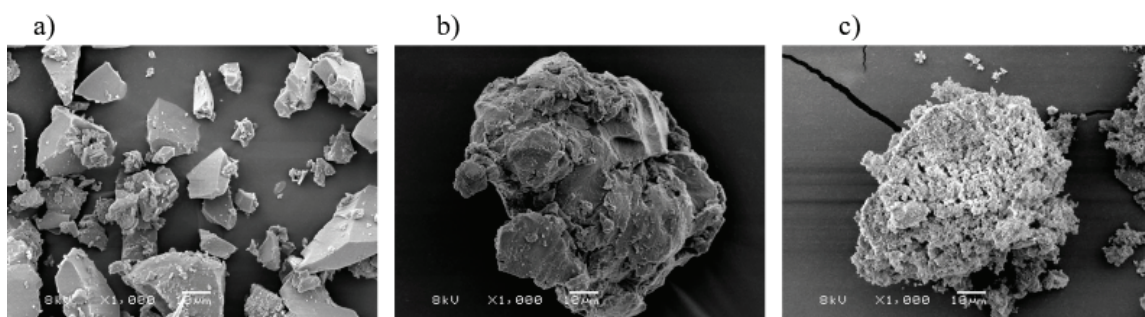
## 6 Magnesium(hydroxid)fluoride als Zusatzstoffe

In diesem Kapitel werden die Auswirkungen der Beimischung von Magnesium(hydroxid)fluoriden zu böhmischen Xerogelen auf deren Phasentransformationsverhalten zu Korund beschrieben. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu den Auswirkungen des  $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}$ -Zusatzes zu erhalten, wurden die Pseudoböhm-Magnesium(hydroxid)fluorid-Gemische ebenfalls sowohl einer Ultraschallbehandlung im Sol-Zustand unterzogen, als auch in der Planetenmühle vermahlen.

Da bei der Herstellung von Korundkeramiken standardmäßig Magnesiumoxid als Sinterhilfsmittel verwendet wird, liegt der Einsatz von Magnesiumfluoriden als Additiv nahe. Deshalb werden im zweiten Teil dieses Kapitels die Auswirkungen des Zusatzes von Magnesium(hydroxid)fluoriden als Sinterhilfsmittel bei der Herstellung von Korundkeramiken besprochen. Es wird auf unterschiedliche Zumischungsarten eingegangen und deren Auswirkungen auf die fertige Korundkeramik diskutiert.

### 6.1 Einfluss der Magnesium(hydroxid)fluoride und der Probenvorbehandlung auf das Phasentransformationsverhalten von $\text{AlOOH}$ -Xerogelen zu Korund

Wie schon in Abschnitt 4.2 besprochen, ist die Partikelgröße von Festkörpern von entscheidender Bedeutung für ihr Phasenumwandlungsverhalten. Deswegen wurde, neben der Dotierung der Pseudoböhmite mit Magnesium(hydroxid)fluoriden, erneut der Einfluss der durch unterschiedliche Probenvorbehandlung erzielbaren Teilchengrößenunterschiede untersucht.



**Abbildung 6-1:** SEM-Abbildungen (1000-fache Vergrößerung) von (a) unbehandeltem, (b) ultraschallbehandeltem und (c) vier Stunden gemahlenem  $\text{MgF}(\text{OH})$ -dotiertem  $\text{AlOOH}$ -Xerogel nach der Synthese.

Der Einfluss der Probenvorbehandlung sollte bei den hier besprochenen Pseudoböhmit-Gemischen größer sein als bei den AlOOH-Xerogelen mit Aluminium(hydroxid)fluoriden als Zusatzstoff, da die Fähigkeit von Magnesiumfluorid, die Phasentransformationstemperatur abzusinken, geringer ist als die von (kristallinem) Aluminiumfluorid [15]. In Abbildung 6-1 sind die Auswirkungen der Probenvorbehandlung auf die Partikelgrößen der resultierenden Pseudoböhmit-Gemische gezeigt.

### 6.1.1 Synthese und thermisches Verhalten von Pseudoböhmit-Magnesium(hydroxid)fluorid-Gemischen

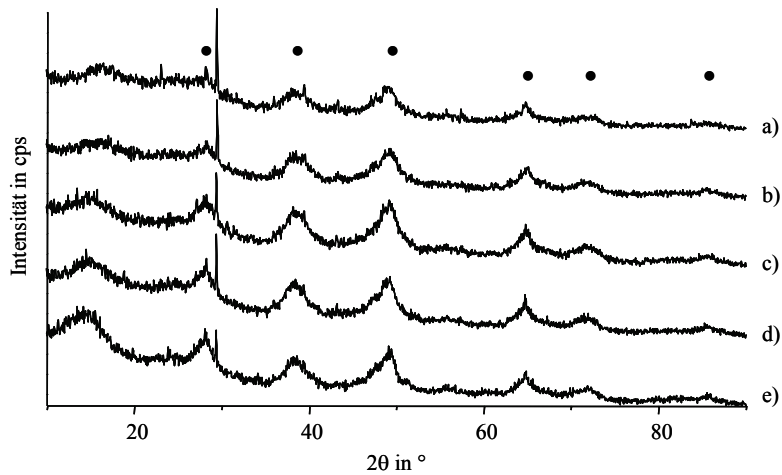
Die Pseudoböhmit-Magnesium(hydroxid)fluorid-Gemische wurden über die oxidische Sol-Gel Synthese hergestellt (siehe 8.3.11). In Tabelle 6-1 sind die synthetisierten Proben und die Ergebnisse der Phasenanalyse zusammengefasst.

**Tabelle 6-1:** Zusammensetzung, Art und Menge des Additivs und Ergebnisse der Phasenanalyse der dotierten böhmischen Xerogele (AlOOH).

Probenname	Additiv	Menge Additiv	Phasenzusammensetzung (XRD)
AlOOH/Mg(OH) <sub>2</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	0.37 g (5.6 mmol)	AlOOH-Xerogel
AlOOH/MgF <sub>0.5</sub> (OH) <sub>1.5</sub>	MgF <sub>0.5</sub> (OH) <sub>1.5</sub>	0.33 g (5.6 mmol)	AlOOH-Xerogel
AlOOH/MgF(OH)	MgF(OH)	0.34 g (5.6 mmol)	AlOOH-Xerogel
AlOOH/MgF <sub>1.5</sub> (OH) <sub>0.5</sub>	MgF <sub>1.5</sub> (OH) <sub>0.5</sub>	0.34 g (5.6 mmol)	AlOOH-Xerogel
AlOOH/MgF <sub>2</sub>	MgF <sub>2</sub>	0.35 g (5.6 mmol)	AlOOH-Xerogel

Additiv: verwendeter Zusatzstoff; die Phasenanalyse erfolgte durch XRD.

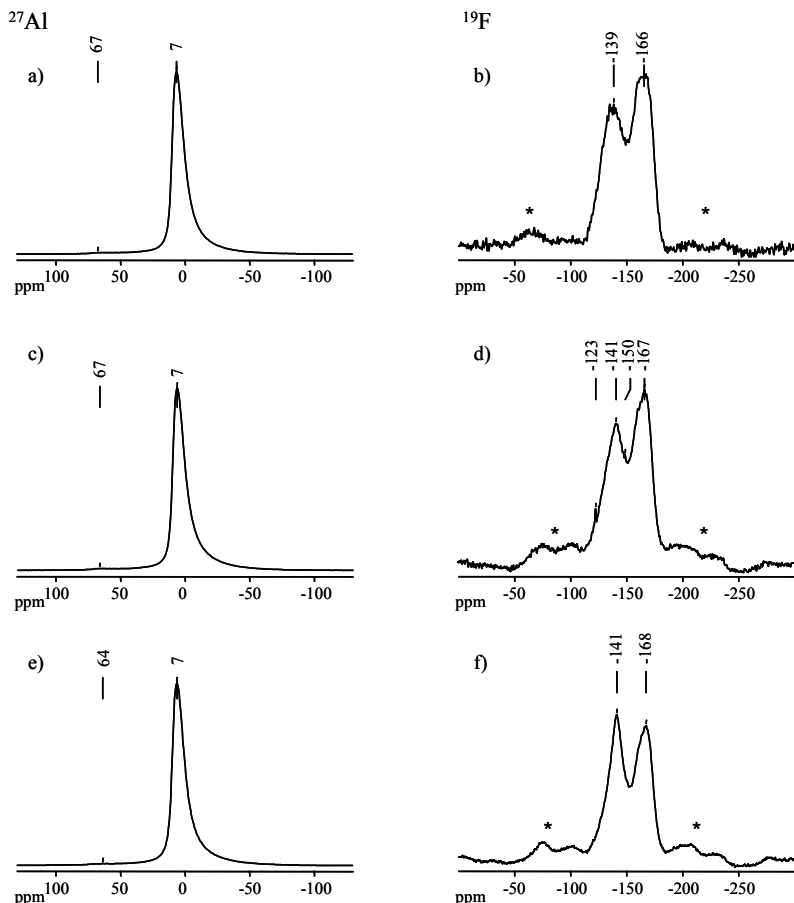
Die synthetisierten Pseudoböhmit-Magnesium(hydroxid)fluorid-Gemische zeigen ausschließlich Reflexe von  $\gamma$ -AlOOH (Böhmit) (Abbildung 6-2). Aufgrund der durch die Sol-Gel Synthese stark gestörten Struktur der Pseudoböhmit, sind die beobachtbaren Reflexe allerdings schwach und sehr breit. Reflexe der Zusatzstoffe sind nicht detektierbar. Das liegt zum einen daran, dass sie als reine Phasen ebenfalls nur schwache Reflexe zeigen (Abbildung 5-1) und zum anderen an der geringen Menge an Additiv (13 mol%). Auffällig ist, dass die Magnesium(hydroxid)fluoride keine Kristallisation in wässriger Lösung zeigen, wie sie bei den amorphen Aluminium(hydroxid)fluoriden zu beobachten war (Abbildung 4-3).



**Abbildung 6-2:** Röntgenpulverdiffraktogramme von (a)  $\text{AlOOH/MgF}_2$ , (b)  $\text{AlOOH/MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$ , (c)  $\text{AlOOH/MgF}(\text{OH})$ , (d)  $\text{AlOOH/MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$  und (e)  $\text{AlOOH/MgF}(\text{OH})_2$  nach dem Trocknen des Xerogels bei  $120^\circ\text{C}$ . ●: Reflexe von Böhmit.

Die  $^{27}\text{Al}$  und  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren der Pseudoböhmit-Magnesium(hydroxid)fluorid-Gemische (Abbildung 6-3) bestätigen die Ergebnisse der Röntgenbeugung. Die  $^{27}\text{Al}$  Spektren von  $\text{AlOOH/MgF}(\text{OH})$ ,  $\text{AlOOH/MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$  und  $\text{AlOOH/MgF}_2$  zeigen alle ein ähnliches asymmetrisches Signal mit einem Maximum bei 7 ppm und einem kleinen Anteil an vierfach sauerstoffkoordinierten Al-Spezies bei 64 bzw. 67 ppm (Abbildung 6-3, a, c und e). Das Signal bei 7 ppm ist typisch für  $\text{AlO}_6$ -Oktaeder in Pseudoböhmit [134, 172]. Die  $^{19}\text{F}$  Spektren der Pseudoböhmit-Magnesium(hydroxid)fluorid-Gemische sind sich ebenfalls sehr ähnlich (Abbildung 6-3, b, d und f). Im Gegensatz zu den reinen Phasen (Abbildung 5-4) sind keine Signale von  $\text{MgF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaedern mehr detektierbar. Die beiden auftretenden Signale bei etwa -140 und -167 ppm liegen zwar im typischen Bereich der chemischen Verschiebung von Aluminium(hydroxid)fluoriden [30, 49, 64, 135], aber eine Fluorierung von  $\text{AlOOH}$ -Xerogel durch  $\text{MgF}_x(\text{OH})_{2-x}$  kann ausgeschlossen werden. Bei den Pseudoböhmit-Magnesium(hydroxid)fluorid-Gemischen tritt statt dessen ein selten zu beobachtender Effekt auf: Die feine Verteilung der nanoskopischen Magnesium(hydroxid)fluoride im oberflächenreichen Pseudoböhmit, führt zu einer Adsorption der  $\text{MgF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaeder an aktiven Al-Zentren des  $\text{AlOOH}$ -Xerogels. Das bedeutet, dass Fluor in dem verwendeten Konzentrationsbereich in seiner Umgebung überwiegend von Pseudoböhmitpartikeln umgeben ist [185]. Dadurch kommt es zu einer Verschiebung des Fluorsignals in Bereiche die eigentlich typisch für Aluminium(hydroxid)fluoride sind. Dass keine Signale für  $\text{MgF}_2$  mehr detektierbar sind, ist ein Nachweis für die gute Verteilung der  $\text{MgF}_x(\text{OH})_{2-x}$ -Partikel, es kommt zu keiner Agglomeration und damit auch nicht zu größeren detektierbaren  $\text{MgF}_2$ -Einheiten. Die auftretenden Signale bei -140 und -167 ppm sind genau in dem von Nordin et

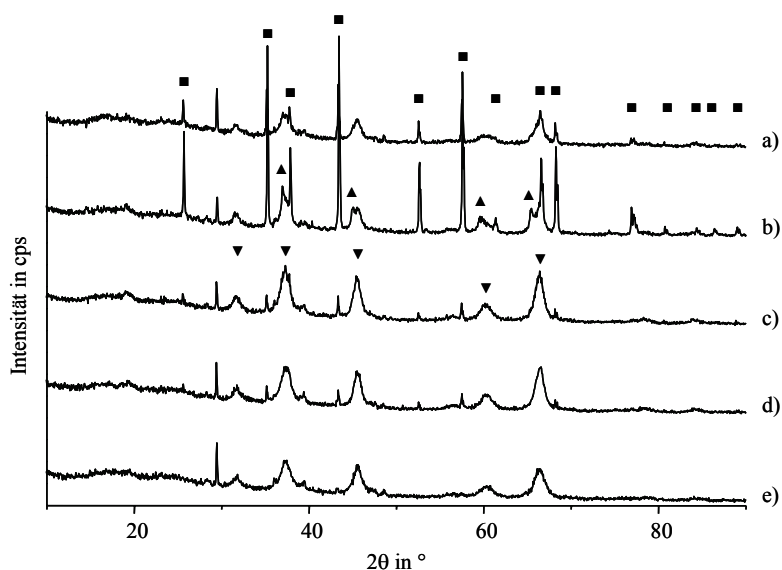
al. beobachteten Bereich für Fluoride, welche an Böhmit adsorbiert sind [185]. Da es sich bei den beobachteten Fluorsignalen um Oberflächenspezies handelt, können die Veränderungen in den  $^{27}\text{Al}$  Spektren nicht nachgewiesen werden, da Aluminium hier überwiegend im Festkörper detektiert wird.



**Abbildung 6-3:**  $^{27}\text{Al}$  und  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren von (a) und (b)  $\text{AlOOH}/\text{MgF}(\text{OH})$ , (c) und (d)  $\text{AlOOH}/\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$  und (e) und (f)  $\text{AlOOH}/\text{MgF}_2$  nach der Trocknung bei  $120^\circ\text{C}$ . Gezeigt sind die zentralen Signale, die Rotationsfrequenzen betrugen 25 kHz, NS ( $^{27}\text{Al}$ ) = 3600–4000, NS ( $^{19}\text{F}$ ) = 64, \*: Rotationsseitenbanden.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der bei  $900^\circ\text{C}$  in feuchter Luft getemperten Pseudo-böhmit-Magnesium(hydroxid)fluorid-Gemische sind in Abbildung 6-4 gezeigt. Der direkte Vergleich mit den getemperten  $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}$ -dotierten  $\text{AlOOH}$ -Xerogelen (Abbildung 4-4) bestätigt die Vermutung, dass die Magnesium(hydroxid)fluoride eine geringere Wirkung auf das Phasentransformationsverhalten haben. Die gebildeten Gehalte an Korund sind bei der Verwendung von  $\text{MgF}_x(\text{OH})_{2-x}$  als Zusatzstoff insgesamt geringer. Der Anteil an  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  steigt aber mit steigendem Fluoridgehalt der Zusatzstoffe. Während im getemperten  $\text{AlOOH}/\text{Mg}(\text{OH})_2$  (Abbildung 6-4, e) nur Reflexe von Übergangsaluminiumoxiden detektierbar sind, findet bei den Proben  $\text{AlOOH}/\text{MgF}_2$ ,  $\text{AlOOH}/\text{MgF}(\text{OH})$  und

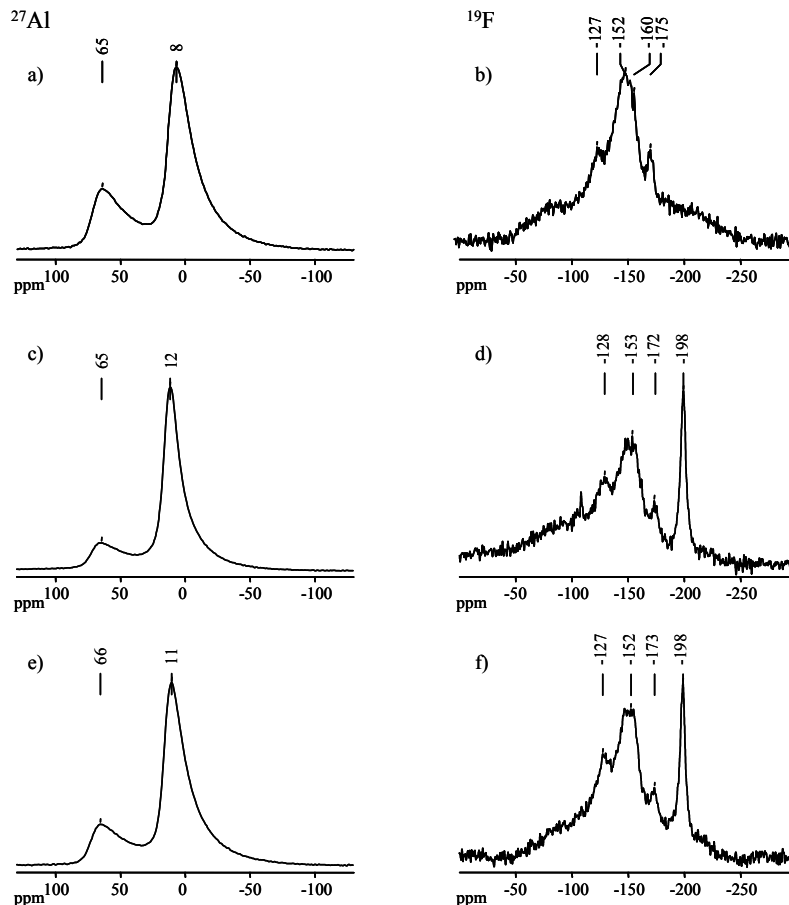
AlOOH/MgF<sub>0.5</sub>(OH)<sub>1.5</sub> eine anteilige Phasenumwandlung zu Korund statt (Abbildung 6-4, a, c und d). Obwohl die reinen MgF<sub>x</sub>(OH)<sub>2-x</sub>-Phasen nach der Temperung bei 900°C vollständig kristallin (als MgO und MgF<sub>2</sub>) vorliegen, sind in den Pseudoböhmit-Magnesium(hydroxid)fluorid-Gemischen keine MgO- oder MgF<sub>2</sub>-Reflexe zu beobachten. Offensichtlich verhindert die Adsorption der Magnesium(hydroxid)fluoride an der AlOOH-Matrix sehr effektiv die thermische Zersetzung der Magnesium(hydroxid)fluoride bzw. die Kristallisation der Abbauprodukte. Ein weiteres überraschendes Ergebnis ist der vergleichsweise hohe Gehalt an Korund, der reproduzierbar bei der Temperung von AlOOH/MgF<sub>1.5</sub>(OH)<sub>0.5</sub> gebildet wird (Abbildung 6-4, b). Zusätzlich kann bei dieser Probe auch noch eine Spinell-Phase (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) detektiert werden. Es ist bekannt, dass Metallfluoride die Bildung von Spinell (aus MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) begünstigen [186, 187] und dass Spinell wiederum die Bildung von Korund aus  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fördert [113]. Die Kombination beider Einflüsse führt offenbar beim AlOOH/MgF<sub>1.5</sub>(OH)<sub>0.5</sub> zu der besonders guten Korundbildung. Im Gegensatz zum MgF<sub>2</sub> besitzt MgF<sub>1.5</sub>(OH)<sub>0.5</sub> kondensierbare OH-Gruppen, aus denen sich MgO bilden kann. Und im Gegensatz zu den Proben AlOOH/MgF<sub>x</sub>(OH)<sub>2-x</sub> mit  $x < 1.5$ , die ebenfalls MgO bilden, ist der Fluoridgehalt beim MgF<sub>1.5</sub>(OH)<sub>0.5</sub> höher, was sich im höheren Spinellgehalt widerspiegelt.



**Abbildung 6-4:** Röntgenpulverdiffraktogramme von (a) AlOOH/MgF<sub>2</sub>, (b) AlOOH/MgF<sub>1.5</sub>(OH)<sub>0.5</sub>, (c) AlOOH/MgF(OH), (d) AlOOH/MgF<sub>0.5</sub>(OH)<sub>1.5</sub> und (e) AlOOH/Mg(OH)<sub>2</sub> nach dem Tempern bei 900°C in feuchter Luft. ■: Reflexe von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ▲: Reflexe von Spinell (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), ▼: Reflexe von Übergangsaluminiumoxiden.

Die MAS NMR Spektren der bei 900°C getemperten Pseudoböhmit-Magnesium(hydroxid)fluorid-Gemische sind in Abbildung 6-5 gezeigt. Das getemperte

AlOOH/MgF(OH) zeigt im  $^{27}\text{Al}$  Spektrum (Abbildung 6-5, a) das typische spektrale Muster von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit zwei Signalen bei 65 und 8 ppm [134, 169, 171, 172]. Das  $^{19}\text{F}$  Spektrum zeigt sehr breite Signale in einem Bereich von -127 bis -175 ppm und damit erneut an Al-Zentren adsorbierte Fluor-Spezies [185]. Die Lage der Fluorsignale ist wegen der Bildung von Oxiden durch die Kondensation der OH-Gruppen im Vergleich zum Spektrum der ungetemperten Probe hochfeldverschoben.



**Abbildung 6-5:**  $^{27}\text{Al}$  und  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren von (a) und (b) AlOOH/MgF(OH), (c) und (d) AlOOH/MgF<sub>1.5</sub>(OH)<sub>0.5</sub> und (e) und (f) AlOOH/MgF<sub>2</sub> nach der Temperung bei 900°C in feuchter Luft. Gezeigt sind die zentralen Signale, die Rotationsfrequenzen betrugen 25 kHz, NS ( $^{27}\text{Al}$ ) = 3600–4000, NS ( $^{19}\text{F}$ ) = 64, \*: Rotationsseitenbanden.

Das  $^{27}\text{Al}$  Spektrum von AlOOH/MgF<sub>1.5</sub>(OH)<sub>0.5</sub> zeigt zwei Signale bei 65 (AlO<sub>4</sub>) und 12 ppm. Das Signal bei 12 ppm bestätigt das Vorhandensein von Korund neben Übergangsaluminiumoxiden und/oder Spinell (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) [134]. Die Unterscheidung zwischen dem Vorliegen von Spinell und Übergangsaluminiumoxiden ist sowohl mit der XRD als auch mit der NMR schwierig, da die Übergangsaluminiumoxide ebenfalls in einer (gestörten) Spinellstruktur vorliegen. Deswegen liegen sowohl die Reflexe in der Röntgenbeugung als



auch die Signale in der NMR sehr nahe beieinander. Das  $^{19}\text{F}$  Spektrum von getempertem  $\text{AlOOH/MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$  (Abbildung 6-5, d) zeigt breite Signale zwischen -128 und -172 ppm (adsorbierte  $\text{MgF}_x\text{O}_{6-x}$ -Spezies) und ein Magnesiumfluoridsignal bei -198 ppm. Der höhere Fluoridgehalt von  $\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$  führt nach der thermischen Behandlung zu einem NMR-spektroskopisch detektierbaren Gehalt an  $\text{MgF}_2$ . Ein ähnliches Bild ergibt sich beim  $\text{AlOOH/MgF}_2$  (Abbildung 6-5, e und f). Das  $^{27}\text{Al}$  Signal bei 11 ppm zeigt das Vorhandensein von Korund neben Übergangsaluminiumoxiden an. Das Signal bei 66 ppm steht für vierfach sauerstoffkoordinierte  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder, wie sie in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  oder auch Übergangsaluminiumoxiden zu finden sind. Das  $^{19}\text{F}$  Spektrum besteht erneut aus den breiten Fluorsignalen zwischen -127 und -173 ppm, sowie aus einem  $\text{MgF}_2$ -Peak bei -198 ppm.

## 6.1.2 Synthese und thermisches Verhalten von ultraschallbehandelten

### Pseudoböhmit-Magnesium(hydroxid)fluorid-Gemischen

Die Ultraschallbehandlung der Pseudoböhmit-Magnesium(hydroxid)fluorid-Gemische im Sol-Zustand führt zu einer Verringerung der Partikelgrößen der getrockneten Xerogele. Die Röntgenpulverdiffraktogramme (nicht gezeigt) sind denen der unbehandelten Proben sehr ähnlich und zeigen schwache, breite Reflexe von  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$ . Im Diffraktogramm von  $\text{AlOOH/Mg}(\text{OH})_2$  sind zusätzlich noch Reflexe von Bayerit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) detektierbar. Wie schon bei den unbehandelten Pseudoböhmit-Magnesium(hydroxid)fluorid-Gemischen kommt es zu keiner Kristallisation der Zusatzstoffe durch die Ultraschallbehandlung. In Tabelle 6-2 sind die synthetisierten Proben und die Ergebnisse der Phasenanalyse zusammengefasst.

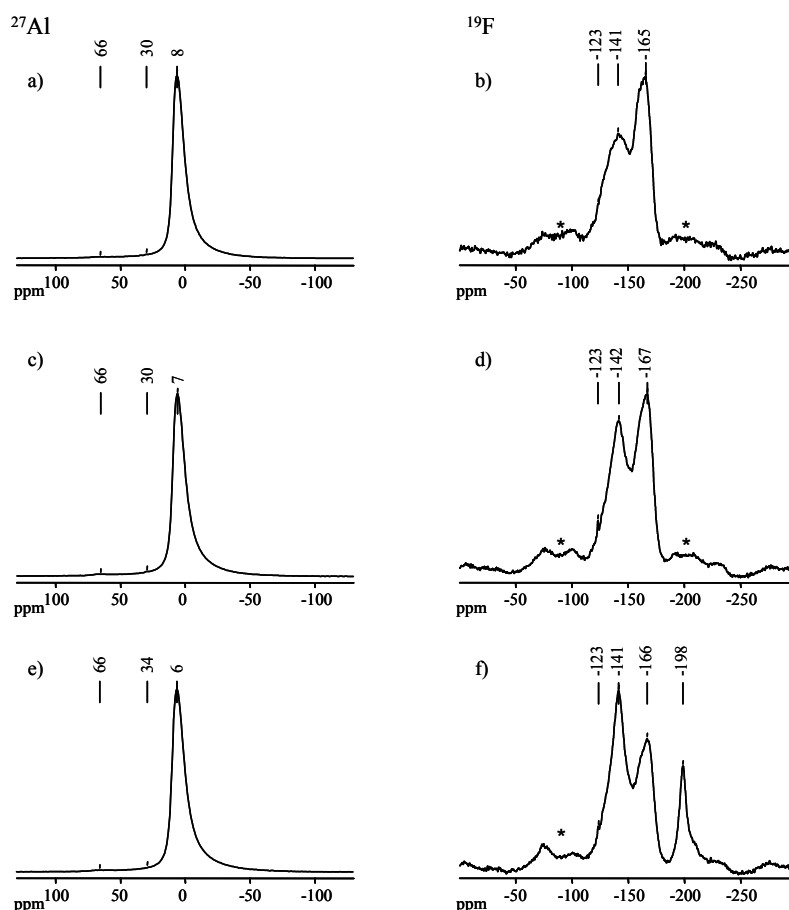
**Tabelle 6-2:** Zusammensetzung, Art und Menge des Additivs und Ergebnisse der Phasenanalyse der dotierten ultraschallbehandelten böhmischen Xerogele ( $\text{AlOOH}$ ).

Probenname	Additiv	Menge Additiv	Phasenzusammensetzung
Sono- $\text{AlOOH/Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	0.37 g (5.6 mmol)	$\text{AlOOH}$ -Xerogel, $\alpha$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$
Sono- $\text{AlOOH/MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$	$\text{MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$	0.33 g (5.6 mmol)	$\text{AlOOH}$ -Xerogel
Sono- $\text{AlOOH/MgF}(\text{OH})$	$\text{MgF}(\text{OH})$	0.34 g (5.6 mmol)	$\text{AlOOH}$ -Xerogel
Sono- $\text{AlOOH/MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$	$\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$	0.34 g (5.6 mmol)	$\text{AlOOH}$ -Xerogel
Sono- $\text{AlOOH/MgF}_2$	$\text{MgF}_2$	0.35 g (5.6 mmol)	$\text{AlOOH}$ -Xerogel

Additiv: verwendeter Zusatzstoff; die Phasenanalyse erfolgte durch XRD.

Die MAS NMR Spektren der ultraschallbehandelten Proben sind in Abbildung 6-6 gezeigt. Die Ultraschallbehandlung der  $\text{AlOOH/MgF}_x(\text{OH})_{2-x}$ -Gemische führt nicht nur zu einer

Verringerung der Partikelgrößen, sondern auch zu einer Erhöhung der Störung der lokalen Struktur der Xerogele. Sichtbar wird das an den zusätzlichen  $^{27}\text{Al}$  Signalen bei etwa 30 bzw. 34 ppm. Diese Signale zeigen das Vorliegen von fünffach koordinierten  $\text{AlO}_5$ -Spezies an [134]. Die Signale bei 66 ppm werden von  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern gebildet und die Peaks bei etwa 7 ppm sind typisch für  $\text{AlO}_6$ -Oktaeder in Pseudoböhmit [134, 172].

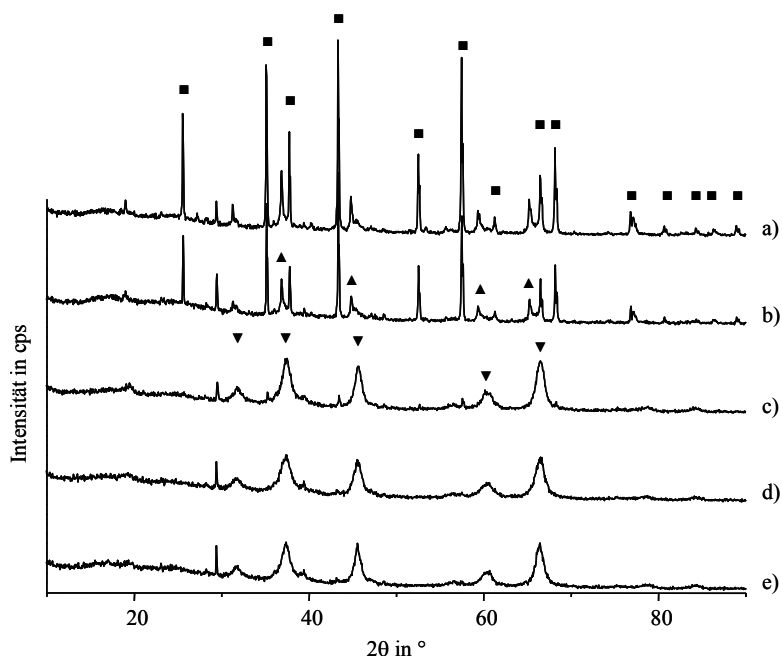


**Abbildung 6-6:**  $^{27}\text{Al}$  und  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren von (a) und (b) Sono- $\text{AlOOH}/\text{MgF}(\text{OH})$ , (c) und (d) Sono- $\text{AlOOH}/\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$  und (e) und (f) Sono- $\text{AlOOH}/\text{MgF}_2$  nach der Trocknung bei  $120^\circ\text{C}$ . Gezeigt sind die zentralen Signale, die Rotationsfrequenzen betrugen 25 kHz, NS ( $^{27}\text{Al}$ ) = 3600–4000, NS ( $^{19}\text{F}$ ) = 64, \*: Rotationsseitenbanden.

Die  $^{19}\text{F}$  Spektren von Sono- $\text{AlOOH}/\text{MgF}(\text{OH})$  und Sono- $\text{AlOOH}/\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$  (Abbildung 6-6, b und d) zeigen erneut ausschließliche Signale von an Al-Zentren adsorbierten  $\text{MgF}_x\text{O}_{6-x}$ -Spezies [185]. Die Ultraschallbehandlung von Sono- $\text{AlOOH}/\text{MgF}_2$  führt dagegen zu einer anteiligen Bildung von nicht adsorbiertem  $\text{MgF}_2$ , sichtbar am breiten Signal bei -198 ppm (Abbildung 6-6, f).

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der ultraschallbehandelten Proben nach der thermischen Behandlung bei  $900^\circ\text{C}$  sind in Abbildung 6-7 gezeigt. Sono- $\text{AlOOH}/\text{MgF}_2$  und Sono-

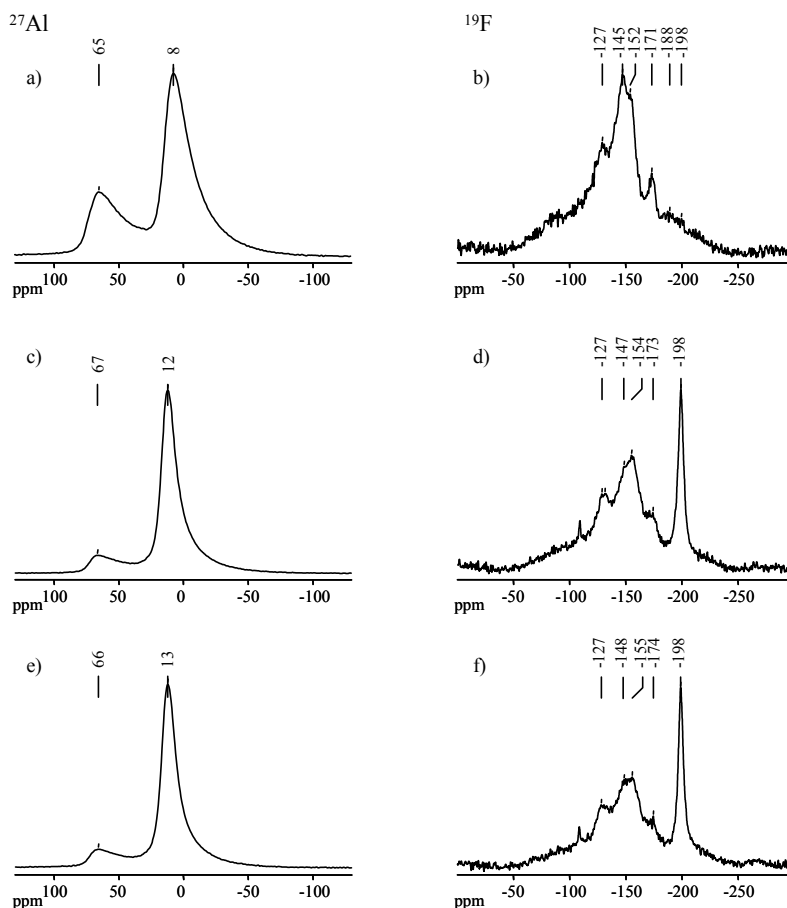
AlOOH/MgF<sub>1.5</sub>(OH)<sub>0.5</sub> (Abbildung 6-7, a und b) zeigen intensive Korundreflexe neben einer Spinell-Phase und wenig Übergangsaluminiumoxiden. Die restlichen Proben zeigen nur eine sehr geringe Korundbildung (Abbildung 6-7, c–e). Die überwiegend gebildeten Phasen bestehen in allen drei Fällen aus Übergangsaluminiumoxiden, weitere Phasen (MgO oder MgF<sub>2</sub>) sind nicht detektierbar.



**Abbildung 6-7:** Röntgenpulverdiffraktogramme von (a) Sono-AlOOH/MgF<sub>2</sub>, (b) Sono-AlOOH/MgF<sub>1.5</sub>(OH)<sub>0.5</sub>, (c) Sono-AlOOH/MgF(OH), (d) Sono-AlOOH/MgF<sub>0.5</sub>(OH)<sub>1.5</sub> und (e) Sono-AlOOH/Mg(OH)<sub>2</sub> nach dem Tempern bei 900°C in feuchter Luft. ■: Reflexe von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ▲: Reflexe von Spinell (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), ▼: Reflexe von Übergangsaluminiumoxiden.

Die <sup>27</sup>Al und <sup>19</sup>F MAS NMR Spektren von Sono-AlOOH/MgF(OH), Sono-AlOOH/MgF<sub>1.5</sub>(OH)<sub>0.5</sub> und Sono-AlOOH/MgF<sub>2</sub> (Abbildung 6-8) bestätigen die Ergebnisse der Röntgenbeugung. Das <sup>27</sup>Al Spektrum von Sono-AlOOH/MgF(OH) (Abbildung 6-8, a) zeigt zwei breite Signale bei 65 und 8 ppm ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Das <sup>19</sup>F Spektrum (Abbildung 6-8, b) zeigt erneut die an Al-Zentren adsorbierten MgF<sub>x</sub>O<sub>6-x</sub>-Spezies (-127 bis -171 ppm). Daneben sind aber weitere Fluorsignale detektierbar. Der Peak bei -188 ppm zeigt die Existenz von MgF<sub>5</sub>O-Oktaedern, das Signal bei -198 ppm das Vorhandensein von MgF<sub>2</sub> an [75, 173]. Die Spektrenform und die Signallage im <sup>27</sup>Al Spektrum von Sono-AlOOH/MgF<sub>1.5</sub>(OH)<sub>0.5</sub> (Abbildung 6-8, c) bestätigt die Bildung von Korund (12 ppm) neben einer Spinell-Phase. Die Peaks sind vergleichsweise schmal und bestätigen die Ergebnisse der Röntgenbeugung, bei der gut kristallines  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> detektiert wurden. Das <sup>19</sup>F Spektrum zeigt ein

intensives  $\text{MgF}_2$ -Signal bei -198 ppm neben den Signalen der adsorbierten Fluor-Spezies. Ganz ähnliche Ergebnisse liefern die MAS NMR Spektren von Sono- $\text{AlOOH}/\text{MgF}_2$  (Abbildung 6-8, e und f). Sowohl Korund (13 ppm) als auch  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (66 ppm und 13 ppm) sind detektierbar. Das  $^{19}\text{F}$  Spektrum zeigt die Anwesenheit von  $\text{MgF}_2$  (-198 ppm) und adsorbierten Fluor-Spezies (-127 bis -174 ppm).



**Abbildung 6-8:**  $^{27}\text{Al}$  und  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren von (a) und (b) Sono- $\text{AlOOH}/\text{MgF}(\text{OH})$ , (c) und (d) Sono- $\text{AlOOH}/\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$  und (e) und (f) Sono- $\text{AlOOH}/\text{MgF}_2$  nach der Temperung bei  $900^\circ\text{C}$  in feuchter Luft. Gezeigt sind die zentralen Signale, die Rotationsfrequenzen betrugen 25 kHz, NS ( $^{27}\text{Al}$ ) = 3600–4000, NS ( $^{19}\text{F}$ ) = 64.

### 6.1.3 Synthese und thermisches Verhalten von vermahlenden Pseudoböhmit-Magnesium(hydroxid)fluorid-Gemischen

Das Vermahlen der Pseudoböhmit-Magnesium(hydroxid)fluorid-Gemische in der Planetenmühle führt zu den geringsten Partikelgrößen. Dieses Verhalten lässt sich gut an den Röntgenpulverdiffraktogrammen der Proben ablesen (nicht gezeigt). Die bei den unbehandelten und ultraschallbehandelten Proben beobachteten Böhmitreflexe sind bei den

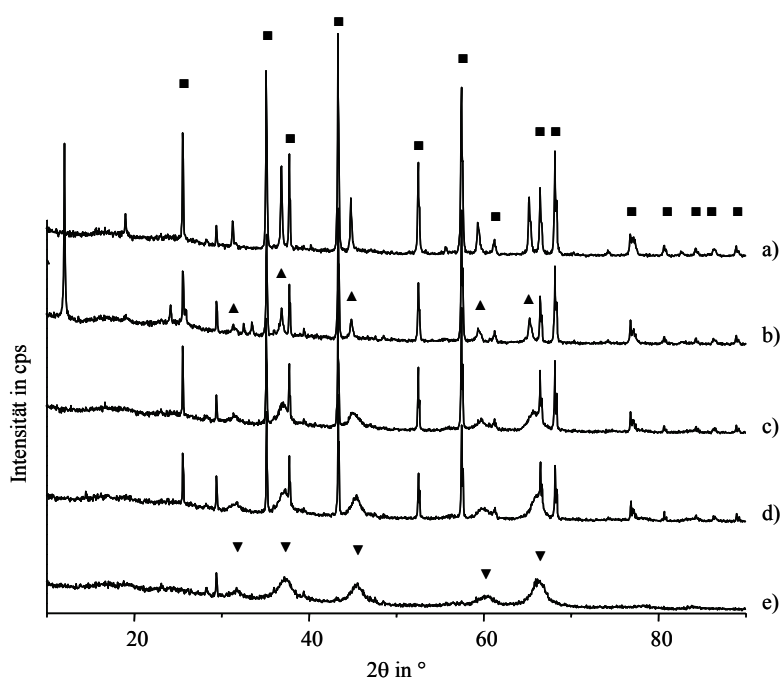
vermahlenden Proben nahezu verschwunden. In Tabelle 6-3 sind die synthetisierten Proben und die Ergebnisse der Phasenanalyse zusammengefasst.

**Tabelle 6-3:** Zusammensetzung, Art und Menge des Additivs und Ergebnisse der Phasenanalyse der dotierten vermahlenden böhmischen Xerogele ( $\text{AlOOH}$ ).

Probenname	Additiv	Menge Additiv	Phasenzusammensetzung
Mill- $\text{AlOOH}/\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	0.37 g (5.6 mmol)	$\text{AlOOH}$ -Xerogel
Mill- $\text{AlOOH}/\text{MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$	$\text{MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$	0.33 g (5.6 mmol)	$\text{AlOOH}$ -Xerogel
Mill- $\text{AlOOH}/\text{MgF}(\text{OH})$	$\text{MgF}(\text{OH})$	0.34 g (5.6 mmol)	$\text{AlOOH}$ -Xerogel
Mill- $\text{AlOOH}/\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$	$\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$	0.34 g (5.6 mmol)	$\text{AlOOH}$ -Xerogel
Mill- $\text{AlOOH}/\text{MgF}_2$	$\text{MgF}_2$	0.35 g (5.6 mmol)	$\text{AlOOH}$ -Xerogel

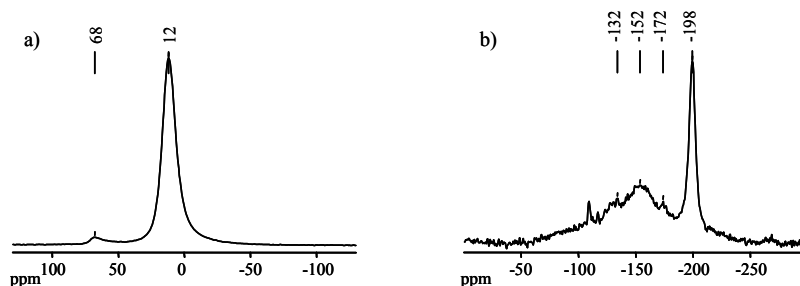
Additiv: verwendeter Zusatzstoff; die Phasenanalyse erfolgte durch XRD.

Die Temperung der vermahlenden  $\text{AlOOH}/\text{MgF}_x(\text{OH})_{2-x}$ -Gemische führt bei allen fluorhaltigen Proben zur (anteiligen) Bildung von Korund (Abbildung 6-9). Je höher der Fluoridgehalt in den Proben ist, desto mehr Korund und Spinell werden gebildet [186, 187].



**Abbildung 6-9:** Röntgenpulverdiffraktogramme von (a) Mill- $\text{AlOOH}/\text{MgF}_2$ , (b) Mill- $\text{AlOOH}/\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$ , (c) Mill- $\text{AlOOH}/\text{MgF}(\text{OH})$ , (d) Mill- $\text{AlOOH}/\text{MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$  und (e) Mill- $\text{AlOOH}/\text{Mg}(\text{OH})_2$  nach dem Tempern bei  $900^\circ\text{C}$  in feuchter Luft. ■: Reflexe von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ▲: Reflexe von Spinell ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), ▼: Reflexe von Übergangsaluminiumoxiden.

Bei den  $\text{AlOOH/MgF}_x\text{OH}_{2-x}$ -Gemischen mit einem Fluoridgehalt von  $x \leq 1$  ist der Anteil an Übergangsaluminiumoxiden höher als der Anteil an Spinell. Die mit  $\text{Mg(OH)}_2$  versetzte Probe zeigt nur sehr schwache Reflexe von Korund. Das beweist die generelle Wirksamkeit von Magnesium(hydroxid)fluoriden als die Phasentransformationstemperatur absenkende Additive. Die bei Mill- $\text{AlOOH/MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$  zusätzlich auftretenden Reflexe bei  $12^\circ$ ,  $24^\circ$ ,  $32.5^\circ$  und  $33.5^\circ$  werden vom Probenhalter verursacht und stellen keine zusätzliche Phase dar. Auch in den vermahlenden, getemperten Proben sind keine Reflexe von  $\text{MgO}$  oder  $\text{MgF}_2$  detektierbar. Die  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren (exemplarisch nur Mill- $\text{AlOOH/MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$  gezeigt) der vermahlenden Pseudoböhmit-Magnesium(hydroxid)fluorid-Gemische zeigen aber das schon bekannte spektrale Muster von (wenig) adsorbierten Fluor-Spezies (-132 bis -172 ppm) und vergleichsweise intensiven  $\text{MgF}_2$ -Signalen bei -198 ppm. Auch die  $^{27}\text{Al}$  Spektren ähneln sich stark und zeigen jeweils zwei Signale bei 12 ppm ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) und 68 ppm ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , bzw.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) (Abbildung 6-10).



**Abbildung 6-10:**  $^{27}\text{Al}$  (a) und  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren (b) von Mill- $\text{AlOOH/MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$  nach dem Tempern bei  $900^\circ\text{C}$  in feuchter Luft. Gezeigt sind die zentralen Signale, die Rotationsfrequenzen betrugen 25 kHz, NS ( $^{27}\text{Al}$ ) = 3600–4000, NS ( $^{19}\text{F}$ ) = 64.

#### 6.1.4 Vergleich der unterschiedlichen Zusätze und Vorbehandlungsmethoden

Die generelle Wirkung der Magnesium(hydroxid)fluoride auf die Absenkung der Phasenumwandlungstemperatur von böhmischen Xerogelen zu Korund ist geringer als die Wirkung der *kristallinen* Aluminiumfluoride. Wegen der unterschiedlichen Raumgruppen der gebildeten Magnesiumfluoridkristallite und Korund kann es zu keiner topotaktischen Reaktion kommen, die eine frühe Phasentransformation begünstigen würde. Trotzdem bewirkt der Zusatz von  $\text{MgF}_x(\text{OH})_{2-x}$ , insbesondere in Verbindung mit dem Vermahlen der Proben, eine Absenkung der Phasentransformationstemperatur. Der Vergleich mit der Wirkung der *amorphen*, über die fluorolytische Sol-Gel Synthese hergestellten Aluminium(hydroxid)fluoride zeigt, dass das Potenzial zur Absenkung der Phasentransformationstemperatur bei den Aluminium(hydroxid)fluoriden nur geringfügig

höher ist (Tabelle 4-4). Auch bei den Magnesium(hydroxid)fluoriden bestätigt sich der Trend, dass mit steigendem Fluoridgehalt des Additivs die Wirkung auf die Phasenumwandlung größer wird (Tabelle 6-4).

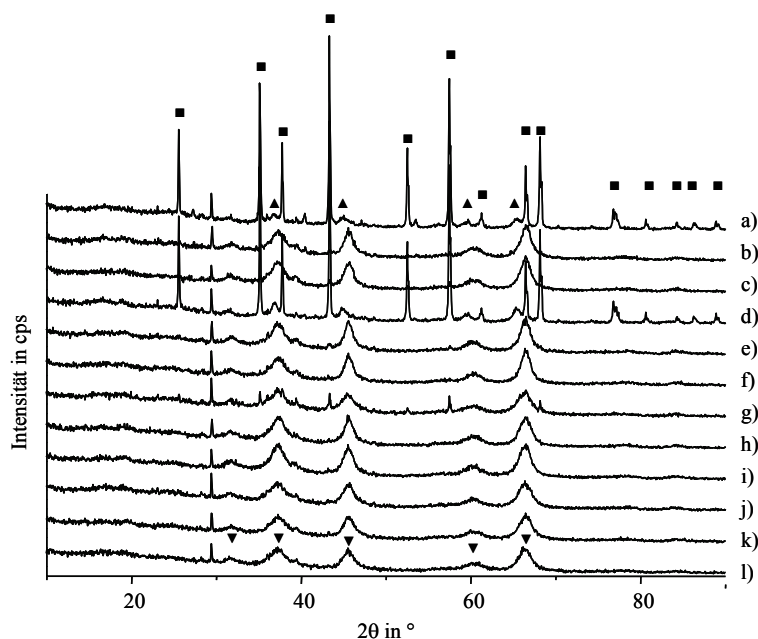
**Tabelle 6-4:** Vergleich der Wirksamkeit der Zusatzstoffe auf die Korundbildung von dotierten Pseudoböhmiten bei 900°C in Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Proben.

Additiv	Korundbildung nach der Aktivierung und Temperung der Proben durch:		
	unbehandelt	Ultraschall	Vermahlen
MgF <sub>2</sub>	~	~	+
MgF <sub>1.5</sub> (OH) <sub>0.5</sub>	~	~	+
MgF(OH)	~	~	~
MgF <sub>0.5</sub> (OH) <sub>1.5</sub>	~	~	~
Mg(OH) <sub>2</sub>	—	—	~
kein Zusatz	—	—	~

+: vollständige Korundbildung bei 900°C; ~: anteilige Korundbildung bei 900°C; —: keine Korundbildung bei 900°C (Angaben bezogen auf Übergangsaluminiumoxidgehalt); die Phasenanalyse erfolgte durch XRD.

Im Unterschied zu den Aluminium(hydroxid)fluorid-dotierten Proben, wird durch den Zusatz der Magnesium(hydroxid)fluoride Spinell (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) gebildet. Vor allem bei den MgF<sub>2</sub>-dotierten Proben verwundert die Spinellbildung, da der Anteil an MgO in diesen Proben nach dem Tempern gering sein sollte. Eine Pyrohydrolyse der Mg–F-Bindung der reinen Phasen findet laut DTA, NMR und XRD aber nicht statt. Offenbar wird, bedingt durch die Adsorption der Magnesium(hydroxid)fluoride an Al-Zentren, eine partielle (katalytische) Pyrohydrolyse begünstigt. Booster et al. fanden, dass eine anteilige Konversion von MgF<sub>2</sub> in Mg(OH)<sub>2</sub> in Natriumhydroxidlösung bei 60–80°C gelingt und dass der thermische Abbau von Magnesiumfluorid zu Magnesiumoxid bei Temperaturen oberhalb 1000°C stattfinden kann [74, 188, 189]. Crane und Ehlers konnten zeigen, dass die partielle Umwandlung von MgF<sub>2</sub> in Magnesiumhydroxidfluorid durch Tempern in wasserhaltiger Gasatmosphäre möglich ist [73]. Durch diese stattfindenden Umwandlungsprozesse kann die Spinellbildung aus AlOOH/MgF<sub>2</sub> erklärt werden. Der hohe Fluoridgehalt ist dann der Grund für die vergleichsweise gute Spinellbildung [186, 187]. Dass keine Reflexe von Magnesiumfluorid und Magnesiumoxid in der Röntgenbeugung detektierbar sind, liegt an den zu geringen gebildeten Kristallitgrößen. Die MAS NMR kann die Bildung von Magnesiumfluorid aber in den aktivierten und fluoridhaltigeren Proben nachweisen. Die generelle Anwesenheit von sehr homogen verteiltem Fluorid kann durch SEM/EDX-Messungen gezeigt werden (Abbildung A-5).

Um das Potenzial der Kombination von Fluoriddotierung und mechanischer Aktivierung auch bei den Magnesium(hydroxid)fluoriden abschätzen zu können, wurden weitere Temperungen bei 800°C durchgeführt. Die Proben, die bei dieser Temperatur noch Korundreflexe in der Röntgenbeugung zeigten, wurden auch auf ihre Phasenzusammensetzung nach der Temperung bei 700°C untersucht. In Tabelle 6-5 sind die nach der Temperung in feuchter Luft erhaltenen Phasen zusammengefasst, Abbildung 6-11 (800°C) bzw. Abbildung 6-13 (700°C) zeigen die dazugehörigen Röntgendiffraktogramme.



**Abbildung 6-11:** Röntgenpulverdiffraktogramme von (a) Mill-AlOOH/MgF<sub>2</sub>, (b) Sono-AlOOH/MgF<sub>2</sub>, (c) AlOOH/MgF<sub>2</sub>, (d) Mill-AlOOH/MgF<sub>1.5</sub>(OH)<sub>0.5</sub>, (e) Sono-AlOOH/MgF<sub>1.5</sub>(OH)<sub>0.5</sub>, (f) AlOOH/MgF<sub>1.5</sub>(OH)<sub>0.5</sub>, (g) Mill-AlOOH/MgF(OH), (h) Sono-AlOOH/MgF(OH), (i) AlOOH/MgF(OH), (j) Mill-AlOOH/MgF<sub>0.5</sub>(OH)<sub>1.5</sub>, (k) Sono-AlOOH/MgF<sub>0.5</sub>(OH)<sub>1.5</sub> und (l) AlOOH/MgF<sub>0.5</sub>(OH)<sub>1.5</sub> nach der Temperung bei 800°C in feuchter Luft. ■: Reflexe von α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ▲: Reflexe von Spinell (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), ▼: Reflexe von Übergangsaluminiumoxiden.

Das Vermahlen der Pseudoböhmit-Magnesium(hydroxid)fluorid-Gemische hat den größten Effekt auf die Absenkung der Phasentransformationstemperatur von AlOOH-Xerogel zu Korund. Zusätzlich kann ein Einfluss des Fluoridgehaltes des Additivs auf die Korundbildung beobachtet werden. Eine (nahezu) vollständige Korundbildung wird durch die Kombination von Vermahlen und Fluoriddotierung mit MgF<sub>2</sub> und MgF<sub>1.5</sub>(OH)<sub>0.5</sub> erreicht (Abbildung 6-11, a und d). Das Vermahlen von MgF(OH)-dotiertem Pseudoböhmit führt zumindest zu einer anteiligen Korundbildung (Abbildung 6-11, g). Alle anderen Proben zeigen nur sehr schwache



Reflexe, die eine beginnende Korundbildung anzeigen. Im vermahlenden sowie im ultraschallbehandelten  $\text{MgF}_2$ -dotierten  $\text{AlOOH}$ -Xerogel sind, im Gegensatz zu den bei  $900^\circ\text{C}$  getemperten Proben, auch sehr schwache  $\text{MgF}_2$ -Reflexe sichtbar.

**Tabelle 6-5:** Vergleich der Wirksamkeit der Zusatzstoffe und der Vorbehandlung der Proben auf die Korundbildung von dotierten Pseudoböhmiten bei  $800^\circ\text{C}$  und  $700^\circ\text{C}$ .

Probe	Phasenzusammensetzung nach Temperung bei:					
	800°C			700°C		
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$	$\text{MgF}_2$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgF}_2$
Mill- $\text{AlOOH}/\text{MgF}_2$	+	d	d	d	+	—
Sono- $\text{AlOOH}/\text{MgF}_2$	~	+	d	d	+	—
$\text{AlOOH}/\text{MgF}_2$	d	+	—	—	+	—
Mill- $\text{AlOOH}/\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$	+	d	—	—	+	—
Sono- $\text{AlOOH}/\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$	d	+	—	—	+	—
$\text{AlOOH}/\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$	d	+	—	n.g.	n.g.	n.g.
Mill- $\text{AlOOH}/\text{MgF}(\text{OH})$	~	+	—	—	+	—
Sono- $\text{AlOOH}/\text{MgF}(\text{OH})$	d	+	—	n.g.	n.g.	n.g.
$\text{AlOOH}/\text{MgF}(\text{OH})$	d	+	—	n.g.	n.g.	n.g.
Mill- $\text{AlOOH}/\text{MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$	d	+	—	n.g.	n.g.	n.g.
Sono- $\text{AlOOH}/\text{MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$	d	+	—	n.g.	n.g.	n.g.
$\text{AlOOH}/\text{MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$	d	+	—	n.g.	n.g.	n.g.
Mill- $\text{AlOOH}$	—	+	—	n.g.	n.g.	n.g.
Sono- $\text{AlOOH}$	d	+	—	n.g.	n.g.	n.g.

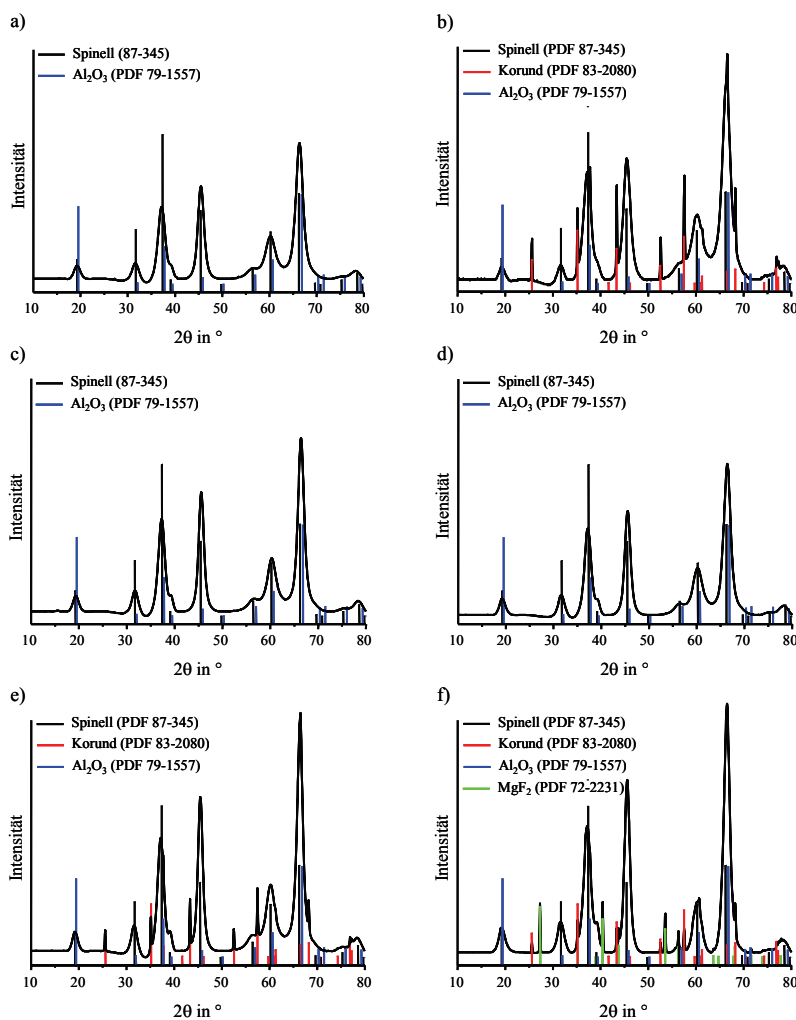
+: Hauptphase; ~: Nebenphase; d: noch detektierbar; —: nicht detektierbar; n.g.: nicht gemessen

$\text{Al}_2\text{O}_3$ : Übergangsaluminiumoxide;  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ : Spinell; die Phasenanalyse erfolgte durch XRD.

Dieses Verhalten kann durch die Intensitätsunterschiede der Reflexe der Diffraktogramme erklärt werden. In den bei  $900^\circ\text{C}$  getemperten Proben ist das Signal/Rausch-Verhältnis relativ groß und deswegen sind eventuelle schwache Reflexe nicht zu detektieren.

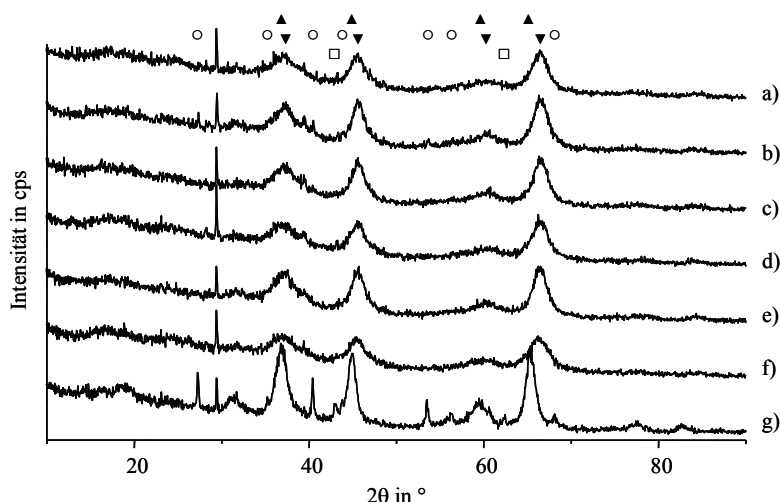
Eine weitere Schwierigkeit bei der Phasenanalyse der bei  $800^\circ\text{C}$  getemperten Pseudoböhmit-Magnesium(hydroxid)fluorid-Gemische besteht in der Unterscheidung der überwiegend gebildeten Phasen. Die Übergangsaluminiumoxide ( $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\varrho$ -,  $\kappa$ - und  $\sigma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) kristallisieren alle in der (Defekt)Spinellstruktur. Daher sind die Reflexlagen von Spinell ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) und

den Übergangsaluminiumoxiden in der Röntgenbeugung alle sehr ähnlich und eine eindeutige Unterscheidung ist bei einem schlechten Signal/Rausch-Verhältnis und zusätzlich breiten Reflexen nicht möglich. Aus diesem Grund wurden Weitwinkel-Röntgenstreuungsexperimente (WAXS) an den bei 800°C getemperten Proben durchgeführt. Die Vorteile der WAXS-Messungen bestehen zum einen in der Verwendung von energiereicher, sehr monochromatischer Röntgenstrahlung und zum anderen in der Detektion der Reflexe. Die Interferenz der an der Probe gestreuten Strahlung führt zu Beugungsringen um die Strahlachse, die durch einen zweidimensionalen Detektor aufgenommen werden (Abbildung A-6). Somit kann die gesamte Intensität eines jeden Beugungsrings in ein Diffraktogramm umgerechnet werden, was zu einer Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses führt. In Abbildung 6-12 sind die Ergebnisse der WAXS-Messungen dargestellt.



**Abbildung 6-12:** Diffraktogramme aus den WAXS-Beugungsexperimenten von (a) Sono- $\text{AlOOH}/\text{MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$ , (b) Mill- $\text{AlOOH}/\text{MgF}(\text{OH})$ , (c) Sono- $\text{AlOOH}/\text{MgF}(\text{OH})$ , (d)  $\text{AlOOH}/\text{MgF}(\text{OH})$ , (e) Sono- $\text{AlOOH}/\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$  und (f) Sono- $\text{AlOOH}/\text{MgF}_2$  nach der Temperung bei 800°C in feuchter Luft.

Die Auswertung der WAXS-Diffraktogramme ermöglicht wider Erwarten keine eindeutige Unterscheidung zwischen dem Vorliegen von Spinell und Übergangsaluminiumoxiden. Die Reflexe sind, wie schon in der XRD beobachtet, vergleichsweise breit. Die Kristallitgröße (bestimmt über die *Scherrer*-Formel) der Phasen in Spinellstruktur beträgt etwa 10 nm und deswegen tragen nur wenige Netzebenen zur Beugung bei. Zusätzlich werden die Reflexe durch Verzerrungen der Strukturen verbreitert. Offenbar liegen in den Proben  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -Phasen gleichzeitig neben Übergangsaluminiumoxiden vor.

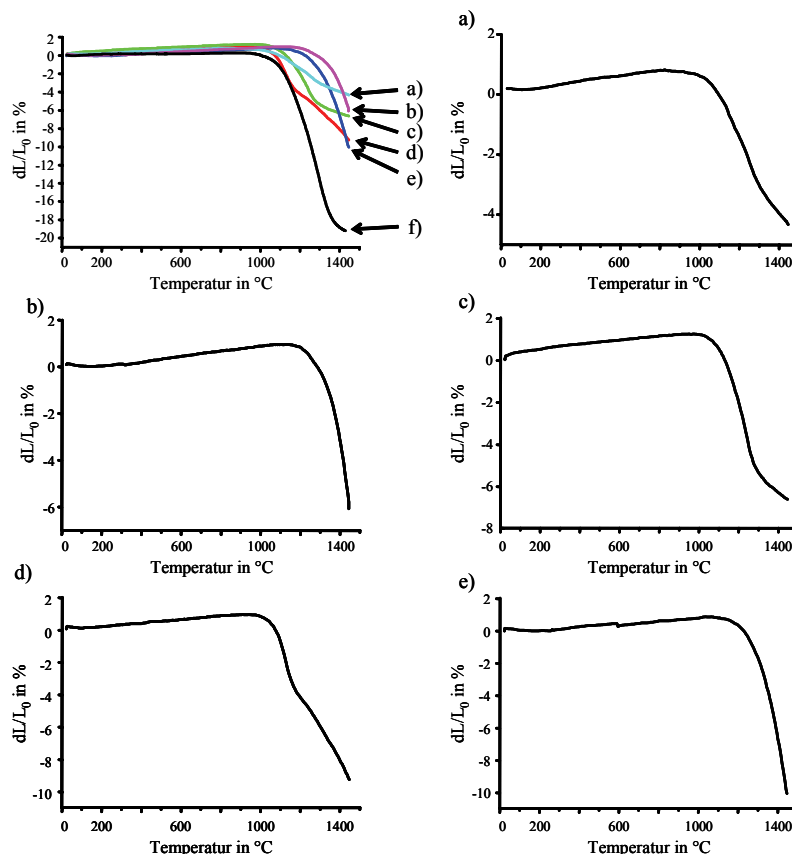


**Abbildung 6-13:** Röntgenpulverdiffraktogramme von (a) Mill- $\text{AlOOH}/\text{MgF}_2$ , (b) Sono- $\text{AlOOH}/\text{MgF}_2$ , (c)  $\text{AlOOH}/\text{MgF}_2$ , (d) Mill- $\text{AlOOH}/\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$ , (e) Sono- $\text{AlOOH}/\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$ , (f) Mill- $\text{AlOOH}/\text{MgF}(\text{OH})$  und (g)  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (Spinell) als Referenz nach der Temperung bei  $700^\circ\text{C}$  in feuchter Luft. ▲: Reflexe von Spinell ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), ▼: Reflexe von Übergangsaluminiumoxiden, ○: Reflexe von Magnesiumfluorid, □: Reflexe von Magnesiumoxid.

Die thermische Behandlung bei  $700^\circ\text{C}$  führt nur bei Mill- $\text{AlOOH}/\text{MgF}_2$  und Sono- $\text{AlOOH}/\text{MgF}_2$  zur beginnenden Bildung von Korund (Abbildung 6-13, a und b). Die beobachtbaren Reflexe sind aber sehr schwach und breit. Die Temperung bei  $700^\circ\text{C}$  führt bei allen Proben zur Bildung von Übergangsaluminiumoxiden als vorwiegender Phase neben Anteilen von Spinell ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). Der Vergleich mit Spinell, synthetisiert bei  $700^\circ\text{C}$ , (aus einem vermahlenden  $\text{MgO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Gemisch) zeigt deutliche Unterschiede in der Reflexform bei geringen Unterschieden in der Reflexlage. Die breiten Reflexe der Übergangsaluminiumoxide überlagern die schwachen Reflexe von Spinell.

## 6.1.5 Dilatometrie

Ebenso wie die  $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}$ -dotierten Xerogele sollen auch die Magnesium(hydroxid)fluorid-dotierten Pseudoböhmite auf ihre Verwendbarkeit als Ausgangsstoffe für die Korundkeramikherstellung überprüft werden. Deswegen wurden ausgewählte, bei  $900^\circ\text{C}$  in feuchter Luft getemperte Xerogel-Gemische dilatometrisch untersucht. In Abbildung 6-14 sind die entsprechenden Schwindungskurven gezeigt.



**Abbildung 6-14:** Schwindungskurven von Pulverpresslingen aus (a)  $\text{AlOOH/MgF}(\text{OH})$ , (b)  $\text{Mill-AlOOH/MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$ , (c)  $\text{AlOOH/MgF}_2$ , (d)  $\text{Mill-AlOOH/MgF}(\text{OH})$ , (e)  $\text{Mill-AlOOH/MgF}_2$  und (f)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (TM-DAR). Die Schwindungskurve von Korund (f) dient als Referenz. Die Messungen erfolgten mit einer Heizrate von  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Zur besseren Sichtbarkeit, sind die einzelnen Schwindungskurven (a–e) nochmals vergrößert dargestellt.

Bei der Auswertung der Schwindungskurven fällt sofort auf, dass es zu keinerlei Aufblähung der Pulverpresslinge kommt. Das leichte Längenwachstum bis etwa  $1000^\circ\text{C}$  ist auf die normale thermische Ausdehnung zurückzuführen. Das Ausbleiben einer Aufblähung ist eine erneute Bestätigung der thermischen Stabilität der Abbauprodukte der Magnesium(hydroxid)fluoride. Im Vergleich zur Korundreferenz (Abbildung 6-14, f) beginnt

die Sinterung der Pseudoböhmit-Gemische mit einem hohen Korundgehalt nach der Temperung bei 900°C relativ spät (Abbildung 6-14, b und e). Die Ursache dafür sind die relativ großen Korundpartikel von etwa 5 µm (Abbildung A-5, SEM-Abbildung), die sich durch die, bei der Temperung ablaufende, Phasenumwandlung bilden. Im Vergleich dazu besitzt  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (TM-DAR) eine mittlere Teilchengröße von 400 nm = 0.4 µm. Die auftretenden Schrumpfungen der Proben, die nach der Temperung keinen hohen Korundgehalt aufweisen (Abbildung 6-14, a, c und d) zeichnen sich alle durch einen Knick in der Schwindungskurve aus. Dieser Knick kennzeichnet das Ende der beim erneuten Aufheizen der Proben ablaufenden Phasentransformation zu Korund. Im direkten Vergleich mit dem Sinterverhalten von reinem  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  schneiden die getemperten Pseudoböhmit-Magnesium(hydroxid)fluorid-Gemische schlechter ab. Allerdings ist das Korundpulver auf gute Sintereigenschaften hin optimiert worden. Im Vergleich zu den Aluminium-(hydroxid)fluorid-dotierten AlOOH-Xerogelen weisen die Pseudoböhmit-Magnesium(hydroxid)fluorid-Gemische enorm verbesserte Sintereigenschaften auf. Besonders die thermische Stabilität der Magnesium(hydroxid)fluoride scheint im Hinblick auf die Verwendung als Sinteradditiv Erfolg versprechend.

### 6.1.6 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden die Auswirkungen der Magnesium(hydroxid)fluorid-Dotierung und der mechanischen Aktivierung auf das Phasentransformationsverhalten von Pseudoböhmit untersucht. Im direkten Vergleich mit den  $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}$ -dotierten Proben ist die erzielbare Absenkung der Phasentransformationstemperatur durch die Magnesium(hydroxid)fluoride geringer. Ein vergleichbares Verhalten wurde schon bei den kristallinen Verbindungen beobachtet und ist die Folge der für eine topotaktische Reaktion inkompatiblen Raumgruppen von  $\text{MgF}_2$  und Korund [15]. Trotzdem wird eine frühe Korundbildung ab einer Temperatur von 700°C bei der Verwendung von Magnesium(hydroxid)fluoriden als Zusatzstoffen und der mechanischen Aktivierung durch Vermahlen der Proben in der Planetenmühle beobachtet. Die Verwendung der Magnesium(hydroxid)fluoride als Zusatzstoff während der oxidischen Sol-Gel Synthese führt zu einer „Beschichtung“ des AlOOH-Xerogels. Wie die  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren zeigen, treten in allen Proben Signale in einem Bereich der chemischen Verschiebung von etwa -127 bis -172 ppm auf. Dieser Verschiebungsbereich ist typisch für Aluminiumfluoride und eben nicht für Magnesiumfluoride. Dieses Verhalten kann aber durch die Adsorption der nanoskopischen Magnesium(hydroxid)fluoride an Aluminiumzentren des oberflächenreichen böhmischen Xerogels erklärt werden. Diese Adsorption führt zu einer

Tieffeldverschiebung der Fluorsignale der Magnesium(hydroxid)fluoride [185]. Durch diese Situation ist es möglich, mit der Bulk-Methode Festkörper-NMR Oberflächenspezies der Fluoride zu detektieren. Die Adsorption der Magnesium(hydroxid)fluoride an Al-Zentren des AlOOH-Xerogels führt, während der thermischen Behandlung der Proben in feuchter Luft, zu einer leichter stattfindenden partiellen Pyrohydrolyse von Mg–F-Bindungen und damit zur Bildung von MgO. Aus Magnesiumoxid und AlOOH bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kann wiederum Spinell ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) gebildet werden, der in allen bei  $900^\circ\text{C}$  getemperten Proben nachweisbar ist. Erstaunlicherweise werden die Zusatzstoffe während des Temperns nicht wie die reinen Phasen vollständig thermisch zu Magnesiumfluorid und Magnesiumoxid abgebaut, sondern sie bleiben teilweise an den Al-Zentren adsorbiert. Der bei den Aluminium(hydroxid)fluorid-dotierten Proben beobachtete Einfluss der mechanischen Aktivierung auf die Absenkung der Phasentransformationstemperatur konnte bestätigt werden. Die Teilchengrößen der Proben haben einen enormen Einfluss auf das thermische Verhalten. Ebenso konnte der Trend beobachtet werden, dass mit steigendem Fluoridgehalt des Zusatzstoffes, die Phasenumwandlung zu Korund vollständiger wird. Ein entscheidender Vorteil der Magnesium(hydroxid)fluoride gegenüber den Aluminium(hydroxid)fluoriden ist ihre thermische Stabilität. Ob als reine Phase oder als Zusatzstoff, es treten weder Ausgasungsprozesse noch Sublimation auf. Deswegen ist das Sinterverhalten von Korund(haltigen)- $\text{MgF}_x(\text{OH})_{2-x}$ -Gemischen, hergestellt durch Temperung bei  $900^\circ\text{C}$ , wesentlich besser als das Sinterverhalten von  $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}$ -Gemischen.

## **6.2 Magnesium(hydroxid)fluoride als Sinteradditive bei der Herstellung von transparenten Korundkeramiken**

Durch die Verwendung von Aluminium(hydroxid)fluoriden als Sinterhilfsmittel konnten, hinsichtlich ihrer Gefügestruktur und Festigkeit, keine verbesserten Keramiken hergestellt werden. Im Gegenteil, die Verwendung der Aluminium(hydroxid)fluoride bewirkt durch ihr ausgeprägtes Agglomerationsverhalten eine Verschlechterung der Gefügehomoogenität. Zusätzlich kommt es zu Ausgasungsprozessen und Sublimation beim Sintern, wodurch die Gefügestruktur nachhaltig zerstört wird.

Die Untersuchung des thermischen Verhaltens der Magnesium(hydroxid)fluorid-Phasen (siehe Abschnitt 5.2) hat gezeigt, dass beim thermischen Abbau dieser Verbindungen keine Ausgasungsprozesse stattfinden. Sowohl die geringen Partikelgrößen im Nanometerbereich der pulverförmigen Magnesium(hydroxid)fluoride als auch die ausgeprägte Fähigkeit der

MgF<sub>x</sub>(OH)<sub>2-x</sub>-Sole Beschichtungen ausbilden zu können [29], lassen auf eine homogene Verteilung im Keramikausgangspulver, und somit auf eine hohe Wirksamkeit als die Sintertemperatur absenkende Additive hoffen. Die in diesem Abschnitt beschriebenen Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit dem *Fraunhofer-Institut für keramische Technologien und Systeme (IKTS)* durchgeführt.

### 6.2.1 Beschichtung von $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sprühgranulaten durch Magnesium(hydroxid)-fluorid-Sole

Die standardmäßige Verwendung von Magnesiumoxid als Sinterhilfsstoff bei der Herstellung von Korundkeramik bewirkt eine geringere Sintertemperatur und damit ein geringeres Kornwachstum in der Keramik [113]. Die Bildung von MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Spinell) aus dem Zusatzstoff und  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hat dabei keinen negativen Effekt auf die Eigenschaften (Härte, Transparenz, etc.) der fertigen Keramik. Da Metallfluoride ebenfalls wirksame Sinterhilfsmittel darstellen [190, 191], stellt der Austausch des Additivs Magnesiumoxid durch Magnesiumfluorid einen Erfolg versprechenden Schritt dar. Wegen des im *IKTS* etablierten Herstellungsprozesses (siehe Abschnitt 2.5) wurden zunächst die durch Sprühtrocknung hergestellten  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Granulate durch Magnesium(hydroxid)fluorid-Sole beschichtet (vgl. 4.3.1). In Tabelle 6-6 sind die Eigenschaften der beschichteten Korundgranulate im Vergleich mit unbeschichtetem Standardgranulat (MgO-dotiert, IKTS0-1) zusammengefasst.

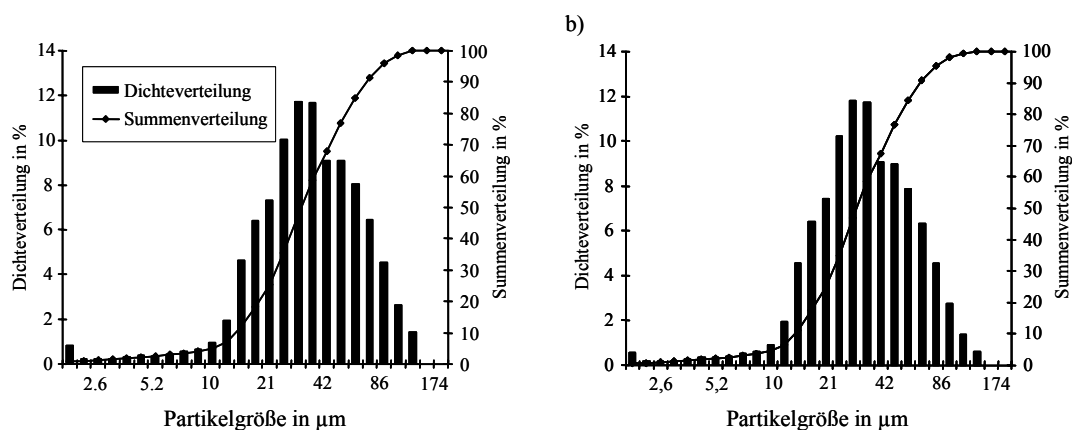
**Tabelle 6-6:** Fluoridgehalte, Partikelgrößen, Grünlings- und Sinterdichten von Korundgranulaten, beschichtet mit Magnesium(hydroxid)fluoriden.

Probenname	Beschichtet mit	Fluoridgehalt	Partikelgröße (D95%)	Grünlingsdichte	Sinterdichte
IKTS0-1	—	0 wt%	66.03 $\mu$ m	2.36 g/cm <sup>3</sup>	3.91 g/cm <sup>3</sup>
IKTS7	MgF <sub>2</sub>	0.08 wt%	83.07 $\mu$ m	2.36 g/cm <sup>3</sup>	3.89 g/cm <sup>3</sup>
IKTS8	MgF <sub>2</sub>	0.5 wt%	85.11 $\mu$ m	2.34 g/cm <sup>3</sup>	3.66 g/cm <sup>3</sup>

Der angegebene Fluoridgehalt ist bezogen auf die eingesetzte Menge an Korundgranulat. Grünlingsdichte nach uniaxialem Pressen einer Tablette von 30 mm Durchmesser bei 200 MPa Pressdruck. Sinterdichte nach Sinterung (2 Stunden) bei 1370°C. D 95%: Durchmesser von 95% der Partikel sind kleiner als der jeweilige Messwert.

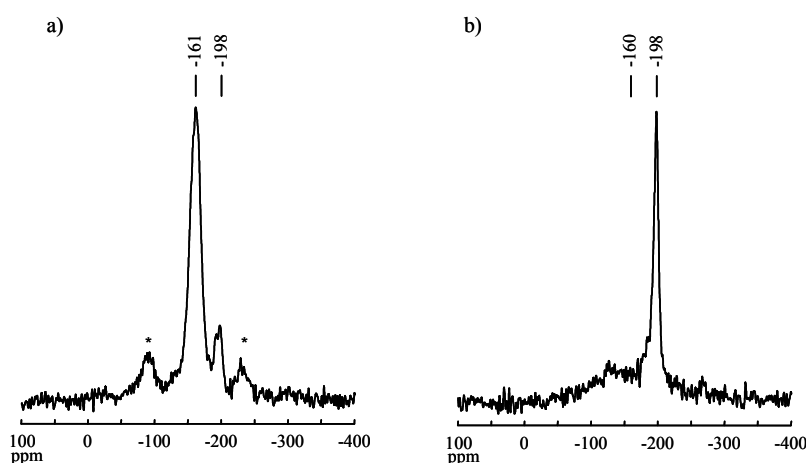
Der Granulatdurchmesser, der beim Herstellungsprozess am Sprühtrockner eingestellt wurde, beträgt etwa 80  $\mu$ m. Durch einen hohen Anteil an kleinen Partikeln (Dichteverteilungskurve

hat keine *Gauß*-Form, Abbildung A-7) mit Teilchengrößen unter 10 µm ist der gemessene D95%-Wert von IKTS0-1 im Vergleich zu IKTS7 und IKTS8 so gering (Tabelle 6-6). Die Partikelgrößenverteilungen der beschichteten Granulate sind dagegen im zu erwartenden Bereich und besitzen D95%-Werte von etwa 84 µm. Der Anteil an kleinen Partikeln aus dem Ausgangsgranulat ist in beiden Proben stark zurückgegangen (Abbildung 6-15).



**Abbildung 6-15:** Partikelgrößenverteilungen von Sprühgranulaten aus  $\text{MgF}_2$ -dotierten Korundpulvern mit (a) 0,08 wt% Fluoridgehalt (IKTS7) und (b) 0,5 wt% Fluoridgehalt (IKTS8). Die Messungen der dynamischen Lichtstreuung erfolgten in Wasser.

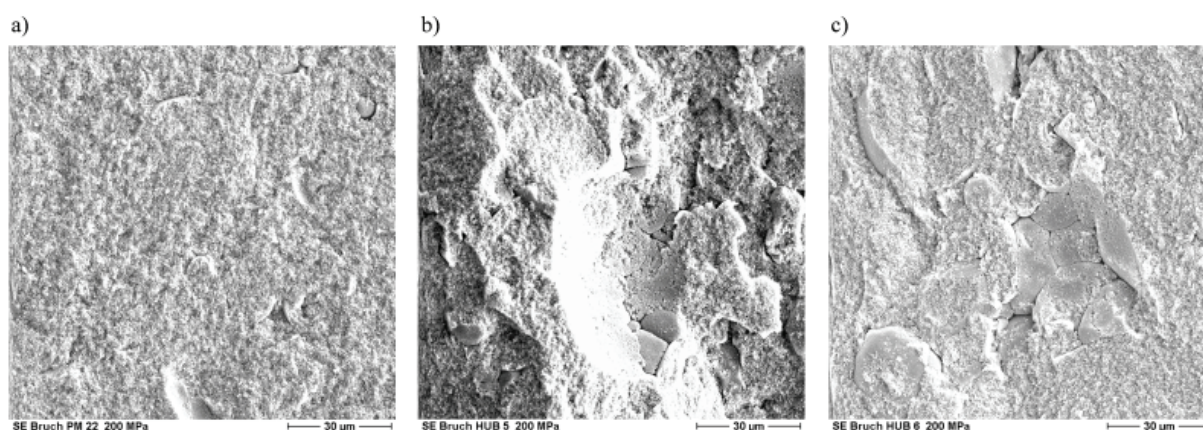
Das Fehlen eines Feinstanteils im Granulat ist ein Hinweis auf eine gute Beschichtung, die durch die Verwendung von  $\text{MgF}_x(\text{OH})_{2-x}$ -Solen erreicht wird. Bestätigt wird dieser Befund durch die  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren der beschichteten Granulate (Abbildung 6-16).



**Abbildung 6-16:**  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren von (a) IKTS7 und (b) IKTS8. Gezeigt sind jeweils die zentralen Signale, die Rotationsfrequenzen betragen 25 kHz,  $\text{NS}(^{19}\text{F}) = 64$ , \*: Rotationsseitenbanden.



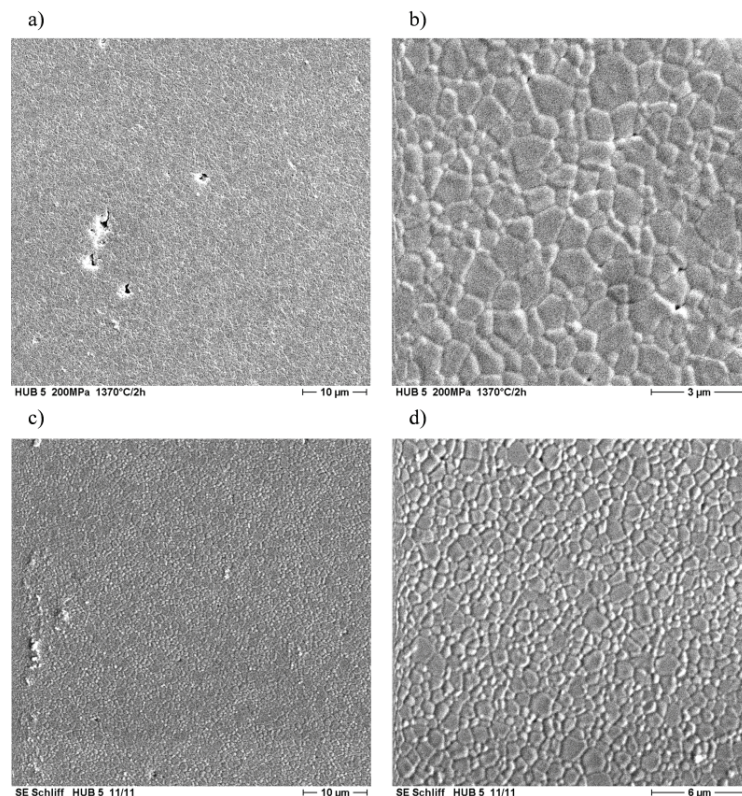
Das  $^{19}\text{F}$  Spektrum von IKTS (Abbildung 6-16, a) besteht aus zwei Signalen mit Maxima bei -161 und -198 ppm. Das Signal bei -161 ppm liegt im typischen Bereich für  $\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaeder mit  $x = 4-5$  [30, 49, 64, 135], zeigt aber wie schon bei den  $\text{MgF}_x(\text{OH})_{2-x}$ -dotierten  $\text{AlOOH}$ -Xerogelen (siehe Abschnitt 4.2) das Vorhandensein von Magnesium(hydroxid)-fluoriden an, die an Al-Zentren adsorbiert sind [185]. Durch den geringen Fluoridgehalt der Probe, befinden sich fast alle detektierten Fluor-Spezies an der Oberfläche. Die Anwesenheit von Magnesiumfluorid wird durch den kleinen Peak bei -198 ppm bestätigt. Im  $^{19}\text{F}$  Spektrum von IKTS8 (Abbildung 6-16, b) sind ebenfalls die beiden Signale detektierbar. Aufgrund des höheren Fluoridgehaltes in der Probe, ist die Intensität des  $\text{MgF}_2$ -Signals bei -198 ppm aber ungleich höher und überlagert dadurch den Peak -160 ppm. Das Vorhandensein von adsorbierten Fluor-Spezies bestätigt den hohen Grad der Verteilung der Magnesium(hydroxid)fluoride in den Proben.



**Abbildung 6-17:** SEM-Aufnahmen (1000-fache Vergrößerung) der Bruchflächen bei 200 MPa gepresster Tabletten von (a) IKTS0-1 (Standardgranulat), (b) IKTS7 (0.08 wt% Fluorid) und (c) IKTS8 (0.5 wt% Fluorid).

Die Magnesium(hydroxid)fluoride neigen, wie schon die Aluminium(hydroxid)fluoride, zur Agglomeration bei Luftkontakt. Dieses Verhalten führt zu Inhomogenitäten in den gepressten Tabletten (Grünlinge). Obwohl die Grünlingsdichten der Presslinge mit Werten von  $2.36 \text{ g/cm}^3$  (IKTS7) bzw.  $2.34 \text{ g/cm}^3$  (IKTS8) im Bereich der Gründichte von Standardgranulat (IKTS0-1) liegen, unterscheiden sich die SEM-Abbildungen der Bruchkanten deutlich (Abbildung 6-17). Während das Standardgranulat ein homogenes Gefüge ohne Defekte zeigt (Abbildung 6-17, a), ist bei den Proben IKTS7 und IKTS8 eine deutliche Agglomeratbildung zu beobachten (Abbildung 6-17, b und c). Der angewandte Pressdruck von 200 MPa ist nicht ausreichend, um die Agglomerate zu zerkleinern. Der höhere Fluoridgehalt von IKTS8 führt bedingt durch die stärkere Agglomeratbildung zu der

geringsten Gründichte. Im direkten Vergleich mit den  $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}$ -beschichteten Granulaten (Tabelle 4-6) sind die Grünlingsdichten insgesamt aber höher und der Einfluss des Fluoridgehaltes auf die Dichte ist geringer. Nach der Sinterung der Proben bei  $1370^\circ\text{C}$  erreicht das Standardgranulat (IKTS0-1) eine Sinterdichte von  $3.91\text{ g/cm}^3$ . Durch die heißisostatische Nachverdichtung bei  $1300^\circ\text{C}$  werden die Restporositäten aus dem Gefüge entfernt und die Dichte steigt auf  $3.98\text{ g/cm}^3$ . Die Sinterdichte von IKTS7 liegt mit  $3.89\text{ g/cm}^3$  vor und  $3.98\text{ g/cm}^3$  nach der heißisostatischen Nachverdichtung ebenfalls sehr nahe an der theoretisch maximal zu erreichenden Dichte von  $3.99\text{ g/cm}^3$  (Rubin). Die SEM-Abbildungen der Schnittkante der gesinterten Tablette (Abbildung 6-18, a und b) zeigen die Ausbildung eines homogenen Gefüges mit Korngrößen im Bereich von  $1\text{ }\mu\text{m}$  neben größeren Poren, die durch die Agglomerate gebildet wurden. Die SEM-Abbildungen der heißisostatisch nachverdichten Probe (Abbildung 6-18, c und d) zeigen diese großen Poren nicht mehr und



**Abbildung 6-18:** SEM-Aufnahmen der Schnittkanten von gesinterten Tabletten ( $1370^\circ\text{C}$ ) von IKTS7 in (a) 3000-facher und (b) 10000-facher Vergrößerung sowie SEM-Aufnahmen der Schnittkanten von gesinterten ( $1370^\circ\text{C}$ ) Tabletten von IKTS7 in (c) 3000-facher und (d) 5000-facher Vergrößerung nach der heißisostatischen Nachverdichtung bei  $1300^\circ\text{C}$ .

auch die kleineren Poren, die in Abbildung 6-18 (b) noch sichtbar sind, sind geschlossen. Die SEM-Abbildungen zeigen deutlich eine enorme Verbesserung des Gefüges durch die

Beschichtung mit Magnesium(hydroxid)fluoriden. Trotzdem wird keine komplette Transparenz der gesinterten Tablette erreicht und es verbleiben transluzente Bereiche. Die Sinterdichte von IKTS8 beträgt  $3.66 \text{ g/cm}^3$  und ist damit weit von der Dichte von IKTS7 entfernt. Der hohe Fluoridgehalt der Probe von 0.5 wt% führt zur Bildung von vielen Agglomeraten, die sowohl den Grünling als auch das gesinterte Gefüge stören. Der direkte Vergleich mit den  $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}$ -beschichteten Korundgranulaten (Tabelle 4-6) zeigt aber, dass die Wirksamkeit der Magnesium(hydroxid)fluoride als Sinteradditive wesentlich größer ist. Die Bildung einer Kern-Mantel-Struktur aus einem Korundgranulat-Kern mit Magnesium(hydroxid)fluorid-Hülle in Verbindung mit der Agglomerationsneigung verhindert aber die Ausbildung einer homogenen Gefügestruktur der Keramik ganz ohne Defekte.

### 6.2.2 Zumischung der Magnesium(hydroxid)fluoride zu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Pulver

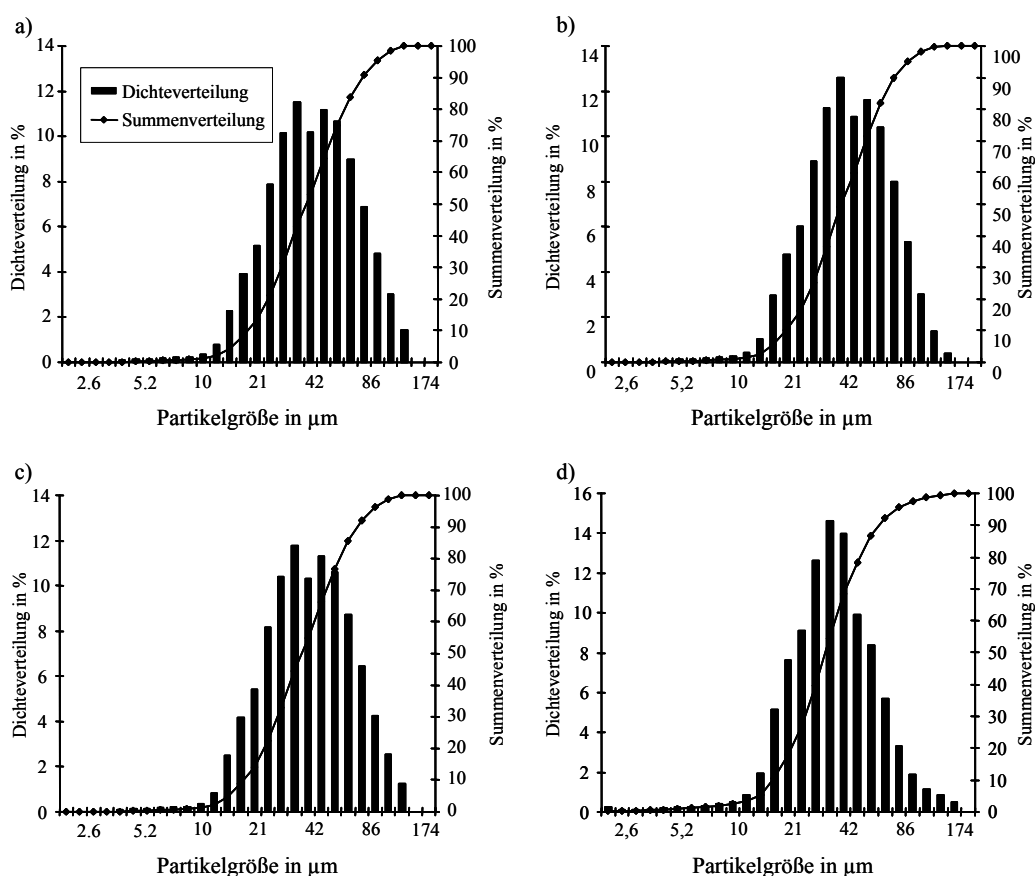
Die Zumischung der nanoskopischen Sinteradditive zum Korundpulver vor der Sprühgranulation führt zu einer noch besseren Verteilung der Zusatzstoffe. Aus diesem Grund wurden drei verschiedene Pulvergemische verschlickert und aus diesen durch Sprühtrocknung Granulate hergestellt. Das Ergebnis dieser Zumischungsmethode ist die homogene Verteilung der Additive auch innerhalb eines Granulatpartikels. Als Standardgranulat (Referenz) wurde wegen der unsymmetrischen Partikelgrößenverteilung von IKTS0-1 wieder das ebenfalls MgO-dotierte Korundgranulat IKTS0 verwendet, das schon bei der  $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}$ -Dotierung als Referenz verwendet wurde. In Tabelle 6-7 sind die Eigenschaften der dotierten Korundgranulate im Vergleich mit dem undotierten Standardgranulat (IKTS0) zusammengefasst.

**Tabelle 6-7:** Fluoridgehalte, Partikelgrößen, Grünlings- und Sinterdichten von Korundgranulaten, dotiert mit Magnesium(hydroxid)fluoriden.

Probenname	Additiv	Fluoridgehalt	Partikelgröße (D95%)	Grünlingsdichte	Sinterdichte
IKTS0	MgO	0 wt%	69.63 $\mu\text{m}$	2.37 $\text{g/cm}^3$	3.95 $\text{g/cm}^3$
IKTS9	MgF <sub>2</sub>	0.08 wt%	100.13 $\mu\text{m}$	2.33 $\text{g/cm}^3$	3.90 $\text{g/cm}^3$
IKTS10	MgF <sub>2</sub>	0.5 wt%	85.42 $\mu\text{m}$	2.27 $\text{g/cm}^3$	3.89 $\text{g/cm}^3$
IKTS11	MgF(OH)	0.1 wt%	97.51 $\mu\text{m}$	2.34 $\text{g/cm}^3$	3.91 $\text{g/cm}^3$

Der angegebene Fluoridgehalt ist bezogen auf die eingesetzte Menge an Korund. Grünlingsdichte nach uniaxialem Pressen einer Tablette von 30 mm Durchmesser bei 200 MPa Pressdruck. Sinterdichte nach Sinterung (2 Stunden) bei 1350°C. D 95%: Durchmesser von 95% der Partikel sind kleiner als der jeweilige Messwert.

Die nach der Sprühtrocknung erhaltenen Magnesium(hydroxid)fluorid-dotierten Granulate unterscheiden sich in ihrer Partikelgrößenverteilung deutlich von der Referenzprobe (Abbildung 6-19). Sowohl die D95%-Werte als auch die Verteilungsbreiten sind größer. Im direkten Vergleich mit den Aluminium(hydroxid)fluorid-dotierten Granulaten zeigt sich ebenfalls eine größere Verteilungsbreite der Partikelgrößen (Abbildung 4-15). Der Fluoridgehalt der Proben hat, anders als bei den beschichteten Granulaten, einen direkten Einfluss auf die Partikelgrößen. Je mehr Fluorid die Probe enthält, desto kleiner ist der D95%-Wert (Tabelle 6-7).

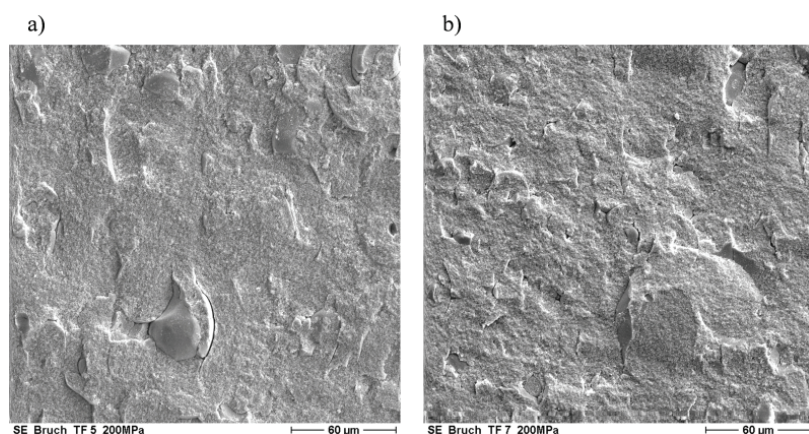


**Abbildung 6-19:** Partikelgrößenverteilungen von Sprühgranulaten aus (a)  $\text{MgF}_2$ -dotiertem Korundpulver mit 0.08 wt% Fluoridgehalt (IKTS9), (b)  $\text{MgF}_2$ -dotiertem Korundpulver mit 0.1 wt% Fluoridgehalt (IKTS10), (c)  $\text{MgF}(\text{OH})$ -dotiertem Korundpulver mit 0.5 wt% Fluoridgehalt (IKTS11) und (d) Standardgranulat als Referenz (IKTS0). Die Messungen der dynamischen Lichtstreuung erfolgten in Wasser.

Die Auswertung der Dichteverteilungskurven von IKTS9, IKTS10 und IKTS11 (Abbildung 6-19, a–c) ergibt, dass sie durch die Überlagerung von jeweils zwei Verteilungskurven gebildet werden. Die Zumischung der Additive als Pulver und die anschließende Sprühtrocknung der mit Wasser verschlickerten Mischungen führen neben der

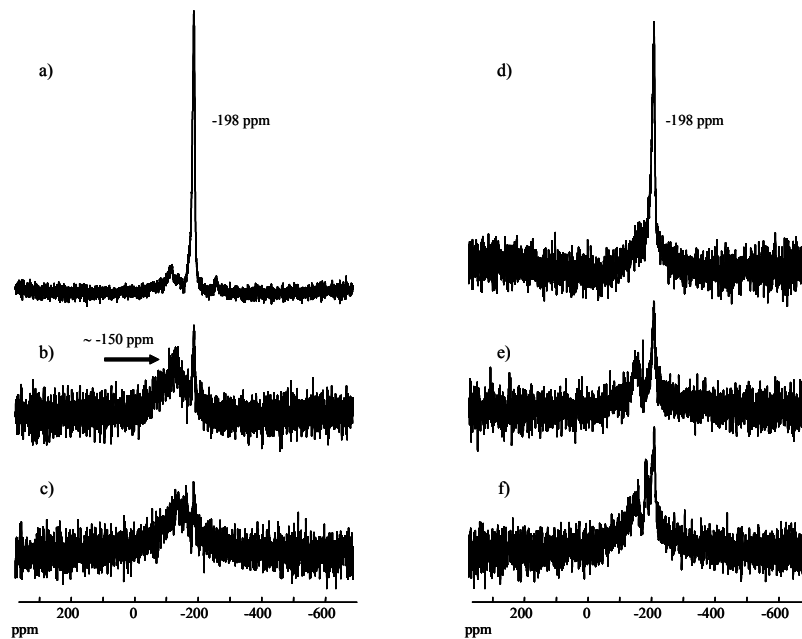


Granulatbildung offenbar zu einer Agglomeration und damit zur Bildung einer Granulatfraktion mit größeren Partikeln. Diese Agglomerate werden durch das Pressen von Tabletten mit einem Druck von 200 MPa nicht vollständig zerkleinert (Abbildung 6-20). Die durch das Pressen der dotierten Granulate erreichbaren Grünlingsdichten liegen alle unter der der Referenz (IKTS0). Der Vergleich mit den durch Beschichtung der Granulate erreichbaren Gründichten ergibt ähnliche Werte. Auch die SEM-Abbildungen der Bruchflächen von IKTS9 (Abbildung 6-20, a) und IKTS11 (Abbildung 6-20, b) zeigen Ähnlichkeiten mit den Bruchkanten der beschichteten Proben. Die Ausbildung eines homogenen Gefüges wird erneut durch nicht zerkleinerte Agglomerate verhindert.



**Abbildung 6-20:** SEM-Aufnahmen (500-fache Vergrößerung) der Bruchflächen bei 200 MPa gepresster Tabletten von (a) IKTS9 ( $\text{MgF}_2$ -dotiert, 0.08 wt% Fluorid) und (b) IKTS11 ( $\text{MgF}(\text{OH})$ -dotiert, 0.5 wt% Fluorid).

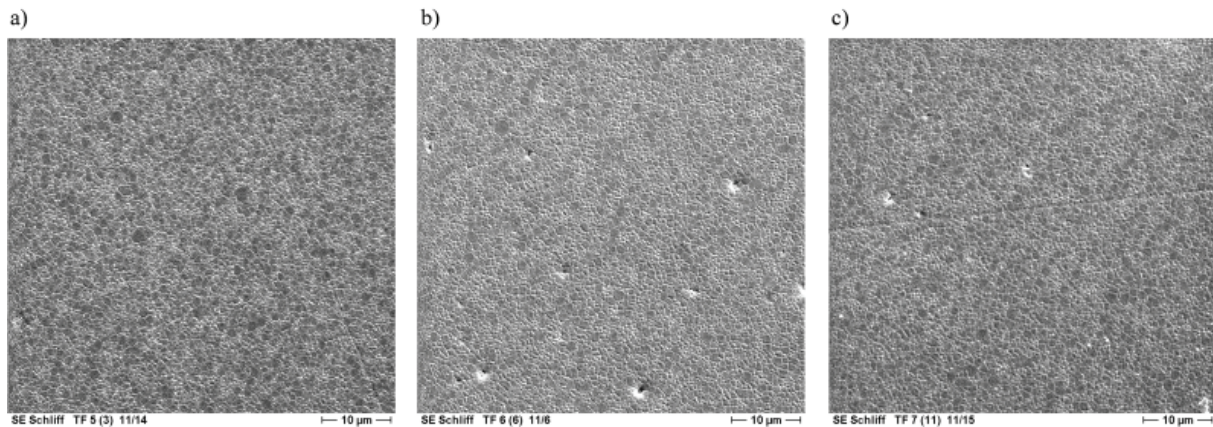
Die Zumischung der nanoskopischen Additive in das Korundpulver vor der Sprühgranulation führt zu einer sehr homogenen Verteilung. Beim Vorliegen des Korundpulvers als Granulat ist durch eine Beschichtung nur die Oberfläche der Granulatkugeln zugänglich. Werden diese Teilchen aber zerstört oder gar nicht erst gebildet, ist die zugängliche Oberfläche um ein Vielfaches größer (großes Oberflächen/Volumen-Verhältnis). Zusätzlich kommt es durch die Verschlickerung des Pulvergemisches mit Wasser zu einer teilweisen Redispergierung der Magnesium(hydroxid)fluoride, die zu einer Beschichtung der  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche mit nanoskopischem Magnesium(hydroxid)fluorid führt. Dieser „Beschichtungseffekt“ kann gut durch die  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektroskopie beobachtet werden (Abbildung 6-21).



**Abbildung 6-21:**  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren von (a) IKTS10 (0.5 wt% Fluorid), (b) IKTS11 (0.1 wt% Fluorid), (c) IKTS9 (0.08 wt% Fluorid), (d) Pulvermischung aus  $\text{MgF}_2$  und Korund (0.1 wt% Fluorid), (e) Pulvermischung aus  $\text{MgF}_2$  und Korund verschlickert und getrocknet (0.1 wt% Fluorid) und (f) Pulvermischung aus  $\text{MgF}(\text{OH})$  und Korund verschlickert und getrocknet (0.1 wt% Fluorid). Die Rotationsfrequenzen betrugen 25 kHz,  $\text{NS}(^{19}\text{F}) = 64$ .

Das  $^{19}\text{F}$  Spektrum von IKTS10 zeigt zwei Signale (Abbildung 6-21, a). Das intensive Signal bei -198 ppm wird von  $\text{MgF}_2$  gebildet. Das zweite, schwache Signal bei etwa -150 ppm zeigt die Anwesenheit von an Al-Zentren adsorbierten Fluor-Spezies an [185]. Wegen des vergleichsweise hohen Fluoridgehaltes der Probe ist die Intensität des  $\text{MgF}_2$ -Signals sehr hoch. Die Spektren von IKTS11 und IKTS9 (Abbildung 6-21, b und c) zeigen ebenfalls die beiden Signale bei etwa -150 ppm und -198 ppm. Wegen der ähnlichen Fluoridgehalte beider Proben sind die Intensitäten des Signals für  $\text{MgF}_2$  gering und die breiten Signale der adsorbierten Fluor-Spezies treten deutlicher hervor. Da die Anzahl der detektierten Kerne in der NMR-Spektroskopie proportional zur Fläche unter der Kurve ist, kann man sehen, dass das Magnesium(hydroxid)fluorid nahezu vollständig auf der Oberfläche adsorbiert sein muss. Für diese Beschichtung des Korundpulvers ist aber die Anwesenheit von Wasser wichtig. In Abbildung 6-21 (d–f) sind  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren von Pulvermischungen mit je 0.1 wt% Fluorid zu sehen, die ohne Wasserzugabe (Abbildung 6-21, d) und mit Wasserzugabe vermischt wurden. Besonders eindrucksvoll ist der Intensitätsverlust des  $\text{MgF}_2$ -Signals von Abbildung 6-21 (d) zu (e). Diese Probe wurde nach dem trockenen Vermischen der Pulver nur angefeuchtet und wieder getrocknet. Die Zugabe von Wasser bewirkt auch hier eine

Redispergierung des Magnesium(hydroxid)fluorids und ermöglicht so eine Beschichtung des Korundpulvers. Die dadurch erreichbare feine Verteilung der Additive erhöht ihre Wirksamkeit, was auch in den SEM-Abbildungen der Schnittkanten der gesinterten Tabletten zu sehen ist (Abbildung 6-22). Die Gefüge der gesinterten Presslinge zeichnen sich durch eine sehr kleine Korngröße und eine enge Korngrößenverteilung aus.



**Abbildung 6-22:** SEM-Aufnahmen (3000-fache Vergrößerung) der Schnittkanten von gesinterten Tabletten (1370°C) von (a) IKTS9, (b) IKTS10 und (c) IKTS11.

Dass die erreichten Sinterdichten mit Werten von  $3.90 \text{ g/cm}^3$  (IKTS9),  $3.89 \text{ g/cm}^3$  (IKTS10) und  $3.91 \text{ g/cm}^3$  (IKTS11) weit unter dem Wert des Standardgranulates ( $3.95 \text{ g/cm}^3$  (IKTS11)) liegen, ist die Folge der durch die Agglomerate verursachten großen Poren. Bei der näheren Untersuchung der Zusammensetzung der pulverdotierten Sprühgranulate durch das *IKTS* konnte die Herkunft der sich bildenden Agglomerate aufgeklärt werden. Für die Verarbeitung von Sprühgranulaten ist es wichtig, dass sie eine definierte Stabilität gegen mechanische Belastungen besitzen. Um diese Stabilität zu erzeugen, werden kommerzielle Binder<sup>2</sup> eingesetzt. Kommen nun die redispergierten Magnesium(hydroxid)fluorid-Lösungen während der Sprühtrocknung mit dem Binder in Kontakt, kommt es zu einer Reaktion und der Binder fällt flockig aus. Dieser polymerisierte Binder sorgt dann als Agglomerat für die schlechten Grünlings- und Sintergefüge. Für die weiteren Untersuchungen wurde deshalb auf den Binder verzichtet. Die Formgebung der Proben erfolgte deshalb nicht mehr durch das Verpressen von Granulat, sondern durch das Formgießen von Feststoffschlickern. Auf diesem Weg hergestellte Keramiken können allerdings nicht mehr in großer Stückzahl und geringer Produktionszeit hergestellt werden.

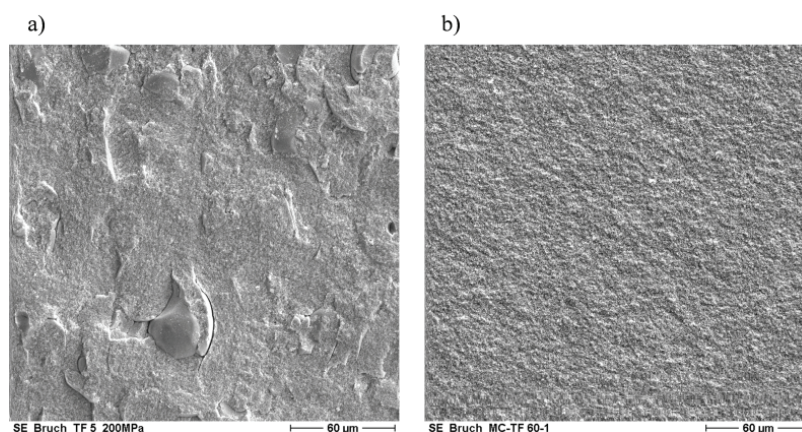
<sup>2</sup> „OPTAPIX AC 95“, temporäres Bindemittel, wässrige Polymerdispersion, Zschimmer & Schwarz GmbH.

**Tabelle 6-8:** Fluoridgehalt, Grünlings- und Sinterdichten von Korund, dotiert mit Magnesium(hydroxid)fluorid und MgO-dotiertem Korund (Referenz)

Probenname	Additiv	Fluoridgehalt	Grünlingsdichte	Sinterdichte
IKTS0	MgO	0 wt%	2.37 g/cm <sup>3</sup>	3.95 g/cm <sup>3</sup>
IKTS12	MgF <sub>2</sub>	0.08 wt%	2.54 g/cm <sup>3</sup>	3.96 g/cm <sup>3</sup>

Der angegebene Fluoridgehalt ist bezogen auf die eingesetzte Menge an Korund. Grünlingsdichte nach uniaxialem Pressen einer Tablette von 30 mm Durchmesser bei 200 MPa Pressdruck. Sinterdichte nach Sinterung (2 Stunden) bei 1350°C.

Die nicht mehr stattfindende Agglomeratbildung im wässrigen Pulvergemisch und das Fehlen der mechanisch stabilen Granulatkörner führen nach der Trocknung des Schlickers und dem Pressen eines Grünlings zu einer extrem hohen Grünlingsdichte. In Abbildung 6-23 sind die Bruchflächen von IKTS9 (Abbildung 6-23, a) und IKTS12 (Abbildung 6-23, b) gezeigt.

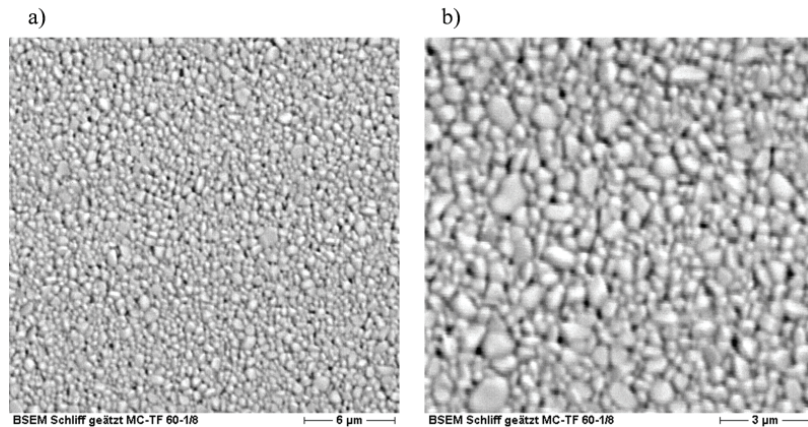


**Abbildung 6-23:** SEM-Aufnahmen (500-fache Vergrößerung) der Bruchflächen bei 200 MPa gepresster Tabletten von (a) IKTS9 (MgF<sub>2</sub>-dotiert, 0.08 wt% Fluorid) und (b) über Schlickerguss hergestelltem IKTS12 (MgF<sub>2</sub>-dotiert, 0.08 wt% Fluorid).

Die Unterschiede im Gefüge sind sehr deutlich zu sehen. Die durch Sprühtrocknung hergestellte Probe IKTS9 zeigt deutlich die Binderagglomerate und Reste von Granulatkugeln, während die durch Schlickerguss hergestellte Probe IKTS12 ein extrem feines, homogenes Gefüge ohne jeden Defekt aufweist. Die Sinterung des Magnesium-(hydroxid)fluorid-dotierten Korundpulvers bei 1350°C führt zu einer sehr hohen Sinterdichte von 3.96 g/cm<sup>3</sup> und liegt damit sogar über dem Wert der Sinterdichte von Magnesiumoxid-dotiertem Korundgranulat (3.95 g/cm<sup>3</sup>). Die SEM-Abbildungen der geätzten Schliffkanten zeigen ein sehr homogenes Gefüge mit enger Korngrößenverteilung und geringen Korngrößen (Abbildung 6-24). Die Restporosität der gesinterten Tablette ist sehr gering und es sind keine Gefügedefekte zu sehen. Das heißisostatische Nachverdichten von IKTS12 führt zu einer



Dichte von  $3.98 \text{ g/cm}^3$ , die der von transparentem Korund entspricht [16]. Nach der Bearbeitung der gesinterten Keramik (Schleifen, Polieren) wurde Transparenz über die gesamte Fläche der Tablette erhalten. Die Verwendung nanoskopischer Magnesium(hydroxid)fluoride als Sinteradditive anstelle von Magnesiumoxid ermöglicht also die Ausbildung von Keramikgefügen mit stark verbesserten Eigenschaften wie sehr hoher Härte, Dichte und Transparenz.



**Abbildung 6-24:** SEM-Aufnahmen geätzter Schnittkanten von gesinterten Tabletten ( $1350^\circ\text{C}$ ) von IKTS12, (a) 5000-fache Vergrößerung und (b) 10000-fache Vergrößerung.

### 6.2.3 Zumischung von Magnesium(hydroxid)fluorid-Sol zum $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Die Zumischung pulverförmiger, nanoskopischer Magnesium(hydroxid)fluoride zu Korundpulver bewirkt eine sehr gute Verteilung der Zusatzstoffe. Die Sinterung der agglomeratfreien Ausgangspulver führt zu Keramiken mit verbesserten Eigenschaften. Um eine noch bessere Verteilung der Magnesium(hydroxid)fluoride im Ausgangspulver zu erhalten, muss die Teilchengröße der Additive weiter verringert werden. Dies gelingt durch die Verwendung von klaren Magnesium(hydroxid)fluorid-Solen. Da zur Dotierung nur geringe Mengen an Zusatzstoffen gebraucht werden und bei der Grünlingsherstellung ohnehin organische Verbindungen in Form von Dispergatoren, Verflüssigern, Entschäumern und nicht zuletzt Bindern eingesetzt werden, stört der durch das Magnesium(hydroxid)fluorid-Sol eingebrachte Gehalt an Lösungsmittel (Methanol) nicht. Die organischen Bestandteile werden in einem Prozessschritt vor der eigentlichen Sinterung herausgebrannt. Die Teilchengrößen von Magnesium(hydroxid)fluorid-Solen wurden durch SAXS-Messungen bestimmt und betragen  $D_{95\%} = 5.2 \text{ nm}$ . Damit sind die Teilchengrößen ungefähr 3 nm kleiner als im Magnesium(hydroxid)fluorid-Xerogel, was zu einer nochmals verbesserten Verteilung führen sollte. In Tabelle 6-9 sind die Eigenschaften von Magnesium(hydroxid)fluorid-Sol-dotierten

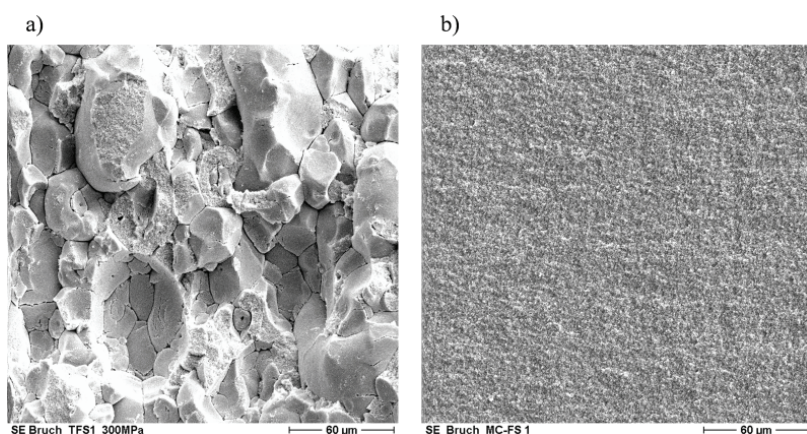
Korundpulvern mit (IKTS13) und ohne Binderzusatz (IKTS14) im Vergleich mit IKTS12, dem bisher besten Ausgangspulver, gezeigt.

**Tabelle 6-9:** Fluoridgehalte, Zumischungsarten, Grünlings- und Sinterdichten von Korund, dotiert mit Magnesium(hydroxid)fluoriden.

Probenname	Additiv	Ausgangspulver	Fluoridgehalt	Grünlingsdichte	Sinterdichte
IKTS12	MgF <sub>2</sub>	Schlicker	0.08 wt%	2.54 g/cm <sup>3</sup>	3.90 g/cm <sup>3</sup>
IKTS13	MgF <sub>2</sub> -Sol	Granulat	0.08 wt%	2.22 g/cm <sup>3</sup>	3.76 g/cm <sup>3</sup>
IKTS14	MgF <sub>2</sub> -Sol	Schlicker	0.08 wt%	2.54 g/cm <sup>3</sup>	3.96 g/cm <sup>3</sup>

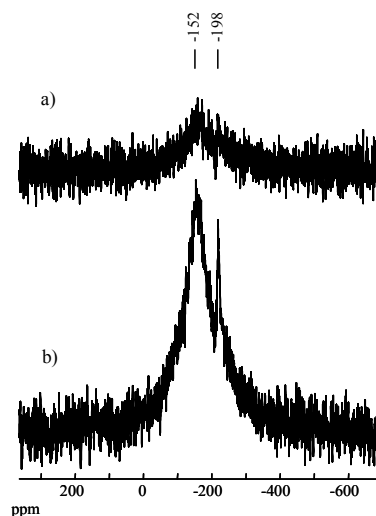
Der angegebene Fluoridgehalt ist bezogen auf die eingesetzte Menge an Korund. Grünlingsdichte nach uniaxialen Pressen einer Tablette von 30 mm Durchmesser bei 200 MPa Pressdruck. Sinterdichte nach Sinterung (2 Stunden) bei 1340°C.

Die Grünlingsdichte der über Schlickerguss hergestellten, gepressten Tablette (IKTS14) ist wegen der fehlenden stabilen Granulate sehr hoch. Die Zumischung des MgF<sub>x</sub>(OH)<sub>2-x</sub>-Sols zum Pulver mit anschließender Sprühgranulation führt erneut zu einer Agglomeratbildung durch eine Reaktion mit dem Binder. Durch die besonders homogene Verteilung des Zusatzstoffes fällt die Agglomeratbildung hier besonders stark aus. Die gebildeten Agglomerate sind dabei so fest, dass auch das Verpressen mit 300 MPa nicht zu einer Zerkleinerung führt (Abbildung 6-25, a). Die SEM-Abbildungen der Bruchflächen zeigen eindrucksvoll die Auswirkungen der Verwendung des Binders bei der Granulatherstellung.



**Abbildung 6-25:** SEM-Aufnahmen (500-fache Vergrößerung) der Bruchflächen von gepressten Tabletten von (a) IKTS13 (MgF<sub>2</sub>-Sol, aus Sprühgranulat, 300 MPa) und (b) über Schlickerguss hergestelltem IKTS14 (MgF<sub>2</sub>-Sol, 200 MPa).

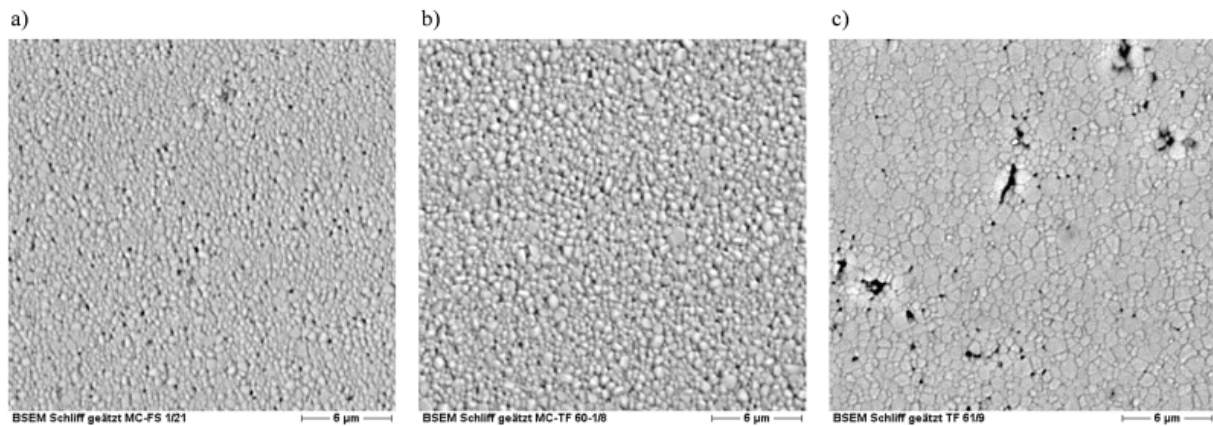
Die SEM-Abbildung von IKTS14 (Abbildung 6-25, b) ist dem von IKTS12 sehr ähnlich. Das erhaltene Gefüge ist sehr fein und frei von Defekten.



**Abbildung 6-26:**  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren von IKTS14 mit (a)  $\text{NS}(^{19}\text{F}) = 64$  Akkumulationen und (b)  $\text{NS}(^{19}\text{F}) = 400$  Akkumulationen. Gezeigt sind jeweils die zentralen Signale, die Rotationsfrequenzen betrugen 25 kHz.

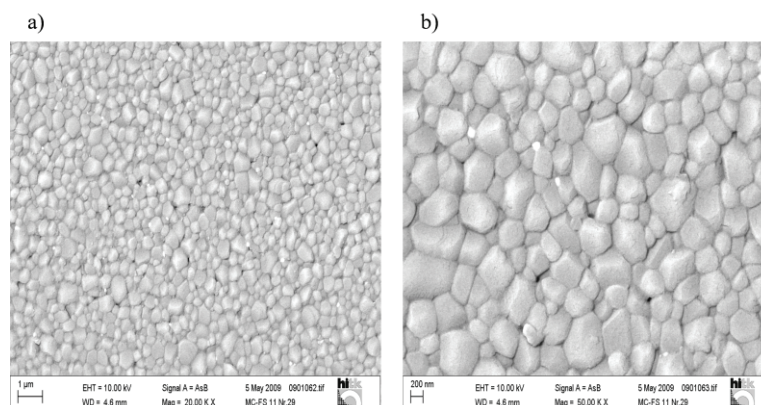
Durch die Verwendung des Magnesium(hydroxid)fluorid-Sols kann die Verteilung des Zusatzstoffes im Ausgangspulver verbessert werden. Die  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren von IKTS14 bestätigen dies eindrucksvoll (Abbildung 6-26). Das mit 64 Akkumulationen aufgenommene Spektrum (Abbildung 6-26, a) besteht nur aus einem breiten Signal mit einem Maximum bei etwa -152 ppm. Dieses Signal wird durch oberflächliche an Al-Zentren adsorbierte Fluor-Spezies gebildet [185]. Im Gegensatz zu den  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren der mit  $\text{MgF}_x(\text{OH})_{2-x}$ -Pulvern dotierten Proben IKTS9 und IKTS11 (Abbildung 6-21, b und c), ist kein Peak bei -198 ppm mehr detektierbar. Dieser Befund zeigt die nochmals bessere Verteilung der Magnesium(hydroxid)fluoride im Korundpulver an. Im mit 400 Akkumulationen aufgenommenen  $^{19}\text{F}$  Spektrum von IKTS14 (Abbildung 6-26, b) ist neben dem intensiven, breiten Signal bei -152 ppm noch ein  $\text{MgF}_2$ -Signal bei -198 ppm detektierbar. Dieser Peak zeigt einen geringen Restgehalt von nicht adsorbiertem, „freiem“  $\text{MgF}_x(\text{OH})_{2-x}$  an. Die sehr feine Verteilung des Zusatzstoffes durch die Zumischung als Sol zeigt sich auch in der erreichten Sinterdichte (Sinterung bei  $1340^\circ\text{C}$ ) von IKTS14, die mit einem Wert von  $3.96 \text{ g/cm}^3$  enorm hoch ist (Tabelle 6-9). Die Sinterdichte von bei  $1340^\circ\text{C}$  getempertem IKTS12 liegt mit  $3.90 \text{ g/cm}^3$  weit darunter. Beachtenswert sind die Dichteunterschiede dieser Probe bei unterschiedlichen Sintertemperaturen. Die Verringerung der Sintertemperatur um nur  $10^\circ\text{C}$  von  $1350^\circ\text{C}$  auf  $1340^\circ\text{C}$  führt beim IKTS12 zu einer Verringerung der Sinterdichte von  $3.96$  auf  $3.90 \text{ g/cm}^3$  (Tabelle 6-8). Die aus Granulat gepresste Tablette (IKTS13) besitzt

nach der Sinterung eine sehr geringe Dichte von  $3.76 \text{ g/cm}^3$ . In Abbildung 6-27 sind die SEM-Abbildungen von Schnittkanten gesinterter Tabletten von IKTS12, IKTS13 und IKTS14 gezeigt.



**Abbildung 6-27:** SEM-Aufnahmen (5000-fache Vergrößerung) geätzter Schnittkanten bei 200 MPa gepresster Tabletten von (a) IKTS14, (b) IKTS12 und (c) IKTS13.

Die SEM-Aufnahmen widerspiegeln gut die Ergebnisse der Sinterdichtemessungen. Das Gefüge von IKTS13 (Abbildung 6-27, c) zeigt eine inhomogene Korngrößenverteilung und große, durch die Agglomerate verursachte Poren. Wegen der schlechten Verteilung der Zusatzstoffe sind die Korngrößen trotz der relativ niedrigen Sintertemperatur vergleichsweise groß. Die Gefüge von gesintertem IKTS14 und IKTS12 (Abbildung 6-27, a und b) ähneln sich. Wegen der Nichtverwendung von Binder sind keine großen, durch Agglomerate hervorgerufenen Poren vorhanden. Die Gefüge sind in beiden Proben sehr homogen und weisen eine enge Korngrößenverteilung auf.



**Abbildung 6-28:** SEM-Abbildungen von Schnittkanten von gesintertem ( $1340^\circ\text{C}$ ) IKTS14 in (a) 20000-facher und (b) 50000-facher Vergrößerung.



Die Korngrößen von IKTS14 sind aber aufgrund der besseren Verteilung durch die Verwendung des Magnesium(hydroxid)fluorid-Sols signifikant kleiner (Abbildung 6-28). Die im Vergleich zum  $\text{MgF}_x(\text{OH})_{2-x}$ -Pulver um 3 nm verkleinerte Partikelgröße zeigt eindrucksvoll die stärkeren Auswirkungen des „Nanoeffektes“. Die über den Schlickerguss durch die Zugabe von Magnesium(hydroxid)fluorid-Solen zu Korundpulver hergestellten Keramiken besitzen im Vergleich zu durch MgO-Zusatz hergestellten Keramiken aus der im *IKTS* laufenden Produktion enorm verbesserte Eigenschaften (Tabelle 6-10). Durch die verringerte Gefügekorngröße steigt die Härte der Keramik extrem an. Die gemessenen Vickershärten von  $\text{MgF}_x(\text{OH})_{2-x}$ -dotierten Korundkeramiken ( $\text{HV}_{0,1} = 3000$ ) sind höher als die Vickershärten von Siliziumcarbid– ( $\text{SiC}$ ) oder Siliziumnitridkeramiken ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Da die Transparenz der Keramik von der Korngröße abhängt, steigt auch die *inline* Transmission durch die geringere Gefügekorngröße an.

**Tabelle 6-10:** Vergleich der Werkstoffkennwerte von MgO-dotierter und  $\text{MgF}_x(\text{OH})_{2-x}$ -dotierter transparenter Hochleistungskeramik.

Eigenschaft	MgO-dotiert	$\text{MgF}_x(\text{OH})_{2-x}$ -dotiert
Dichte in $\text{g/cm}^3$	3.98	3.98
mittlere Gefügekorngröße	$d_{50} = 0.6 \mu\text{m}$	$d_{50} = 0.35 \mu\text{m}$
Oberflächengüte $R_a$	$< 10 \text{ nm}$	$\leq 6 \text{ nm}$
inline Transmission ( $\lambda = 780 \text{ nm}$ )	60%	$> 65\%$
Vickershärte $\text{HV}_{0,1}$	2200	3000

MgO-dotiert: Nach dem Standardverfahren im *IKTS* hergestellte transparente Hochleistungskeramik aus Korundgranulat.  $\text{MgF}_x(\text{OH})_{2-x}$ -dotiert: Transparente Hochleistungskeramik aus Schlickerguss von  $\text{MgF}_x(\text{OH})_{2-x}$ -Sol-versetztem Korundpulver ohne Binder.



**Abbildung 6-29:** Fotografie mit teilweisem Blick (links) durch eine 0.97 mm dicke transparente Keramik aus  $\text{MgF}_x(\text{OH})_{2-x}$ -Sol-versetztem Korundpulver (Quelle: *IKTS*)

## 6.2.4 Vorversuche zur Binderverträglichkeit der eingesetzten Zusatzstoffe

Die durch die Zumischung von Magnesium(hydroxid)fluoriden zu Korundpulver erzielten Ergebnisse sind sehr vielversprechend. Um die verbesserten Keramiken aber in größerer (und damit wirtschaftlicher) Stückzahl herstellen zu können, muss das am *IKTS* bestehende Herstellungsverfahren genutzt werden können. Das bedeutet, dass die Formgebung der Grünlinge durch Trockenpressen von dotiertem Korundgranulat erfolgen muss. Um aber aus Nanopulvern verarbeitbare Granulate herzustellen, bedarf es eines Binders. Der Binder wiederum darf nicht dazu führen, dass die Granulate zu fest sind, was die Auswahl einschränkt. Deswegen wurden verschiedene Versuche unternommen, die nanoskopischen Magnesium(hydroxid)fluorid-Pulver und –Sole so zu derivatisierten, dass sie keine Reaktion mit dem Binder und auch keine Agglomeration mehr zeigen. Um auszuschließen, dass die Binderreaktion durch die in den Magnesium(hydroxid)fluoriden vorhandenen Elemente verursacht wird, wurden verschiedene Tests durchgeführt (Tabelle 6-11).

Die Magnesium(hydroxid)fluoride selbst neigen zu stärkerer Agglomeration wenn viele OH-Gruppen vorhanden sind. Die Agglomeration könnte durch Kondensationsprozesse von OH-Gruppen und durch interpartikuläre Wechselwirkungen zwischen *Lewis*-sauren und *Brønsted*-basischen Zentren (OH-Gruppen) der Magnesium(hydroxid)fluoride [173] ausgelöst werden. Um diese reaktiven Zentren der Magnesium(hydroxid)fluoride zu blockieren, wurde zunächst versucht, die OH-Gruppen mit Trifluoressigsäure (TFA) zu verestern (siehe 8.3.10) [192]. Dabei wurde Trifluoressigsäureanhydrid zu einem frisch synthetisierten Magnesium(hydroxid)fluorid-Sol getropft. Das Sol klarte innerhalb weniger Minuten komplett auf, ein Hinweis auf die erfolgte Veresterung von OH-Gruppen an der Oberfläche. Aus diesen Solen durch Trocknung gewonnene Magnesium(hydroxid)fluoride besitzen im Vergleich zu den nicht derivatisierten Pulvern kleinere Partikelgrößen von etwa 7.5 nm (D95%). Die Reduzierung der Partikelgrößen zeigt die Wirksamkeit der TFA-Zugabe. Allerdings finden sich neben den derivatisierten Magnesium(hydroxid)fluoriden auch noch größere Partikel in den Pulvern. Eine EDX-Analyse dieser großen Partikel zeigt, dass sie wahrscheinlich aus Agglomeraten von  $\text{MgF}_x(\text{OH})_{2-x}$  und TFA bestehen. Um ein Überangebot von TFA zu vermeiden und somit die Bildung der Agglomerate zu verhindern, wurden pulverförmige Magnesium(hydroxid)fluoride mit TFA über die Gasphase zur Reaktion gebracht. Die resultierenden Pulver zeigen eine deutlich verringerte Agglomerationsneigung und auch die Teilchengrößenverteilung ist sehr eng. Die Partikelgröße dieser Pulver beträgt etwa 7.5 nm (D95%). Dieser Wert entspricht damit den Partikelgrößen der im Sol-Zustand

veresterten Magnesium(hydroxid)fluoride, ohne jedoch größere Partikel zu besitzen. Testversuche dieser derivatisierten Magnesium(hydroxid)fluoride mit einer Binderlösung ergaben jedoch in allen Fällen eine Reaktion und der Binder fiel wie bei den nicht veresterten Magnesium(hydroxid)fluoriden flockig aus. Im Anschluss wurden weitere Vorversuche mit verschiedenen Säuren, Alkoholen und Tensiden durchgeführt (Tabelle A-10), aber es konnte bislang kein System gefunden werden, das gegenüber dem verwendeten Binder inert ist.

**Tabelle 6-11:** Ergebnisse der Untersuchung des Einflusses verschiedener Zusatzstoffe auf die Stabilität des Binders.

Auf Binderreaktion getestete Mischungen				Testung auf Binderverträglichkeit mit	Binderreaktion
Wasser	Binder	HCl		Säuren	keine
Wasser	Binder	KOH		Basen	keine
Wasser	Binder	HF		Fluoridionen	keine
Wasser	Binder	MgCl <sub>2</sub>		Magnesiumionen	keine
Wasser	Binder	TFA		TFA	keine
Wasser	Binder		MeOH	Methanol	keine
Wasser	Binder	HCl	MeOH	Säuren + Methanol	keine
Wasser	Binder	KOH	MeOH	Basen + Methanol	keine
Wasser	Binder	HF	MeOH	Fluoridionen + Methanol	keine
Wasser	Binder	MgCl <sub>2</sub>	MeOH	Magnesiumionen + Methanol	keine
Wasser	Binder	TFA	MeOH	TFA + Methanol	keine
Wasser	Binder	MgF <sub>2</sub>	MeOH	„künstliches Sol“	keine
Wasser	Binder	MgF <sub>2</sub> -Sol	MeOH	Referenz	Ausflockung

Das Wasser/Binder-Verhältnis betrug bei allen Mischungen 20 ml/0.4 ml. Die Konzentration der eingesetzten Säuren und Basen war 1M, es wurden jeweils 1 ml (1 mmol) Säure- bzw. Basenlösung hinzugegeben. Von den Feststoffen wurden jeweils 0.53 mmol hinzugegeben. Vom MgF<sub>2</sub>-Sol (0.26M) wurden 2.04 ml (0.53 mmol, entsprechend 1.05 mmol Fluorid, etwa 0.1 wt%) hinzugegeben.

### 6.2.5 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden die Auswirkungen sowohl unterschiedlicher Sinterhilfsstoffe als auch die Art ihrer Zumischung zum Korundpulver untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Homogenität der Verteilung der Additive im Korundpulver große Auswirkungen auf das erhaltene Gefüge hat. Die Beschichtung von Sprühgranulaten führt z. B. zur Ausbildung einer

Kern/Mantel-Struktur, während die Zumischung der Additive zum noch nicht granulierten Korundpulver eine wesentlich homogenere Verteilung bewirkt. Bei der Verwendung von Magnesium(hydroxid)fluoriden als Sinteradditive kann ein selten beobachtbarer Effekt genutzt werden, die Güte der Verteilung im Korundpulver zu bestimmen. Die Magnesium(hydroxid)fluoride können oberflächlich an aktive Aluminiumzentren des nanoskopischen Korundpulvers adsorbieren. Das führt zu einer Situation, in der Fluor wegen der geringen Additivkonzentrationen hauptsächlich von Korundpartikeln umgeben ist. Dadurch kommt es zu einer Verschiebung der  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Signale der adsorbierten  $\text{MgF}_x(\text{OH})_{2-x}$ -Partikel in Bereiche, die eigentlich typisch für  $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}$ -Einheiten sind [185]. Das bedeutet, dass die Verteilung der Magnesium(hydroxid)fluoride im Korundpulver umso besser ist, je weniger intensiv das Signal von nicht adsorbierten Magnesium(hydroxid)fluoriden ist. Durch diesen Verschiebungseffekt der  $^{19}\text{F}$  Signale können die unterschiedlichen Verteilungen durch die MAS NMR beobachtet werden. Die  $^{19}\text{F}$  Spektren von beschichteten Granulaten zeigen relativ deutliche Signale für  $\text{MgF}_2$  bei den typischen -198 ppm. Die Zumischung der Additive zu Korundpulver führt zur Abnahme der Signalintensitäten bei -198 ppm und die Zumischung von  $\text{MgF}_x(\text{OH})_{2-x}$ -Solen mit nochmals kleineren Partikelgrößen zeigt kaum noch Signalintensität bei -198 ppm. Bestätigt werden die Ergebnisse der MAS NMR durch die Werkstoffkennwerte der gesinterten Keramiken. Mit besserer Verteilung der Additive steigt die erzielte Sinterdichte und die Korngrößen werden kleiner. Durch die Verwendung von  $\text{MgF}_x(\text{OH})_{2-x}$ -Solen mit durch SAXS-Messungen bestimmten, nochmals kleineren Partikelgrößen ist es gelungen, Korundkeramiken mit außergewöhnlich hoher Härte und Transparenz herzustellen.

Die Inkompatibilität der Magnesium(hydroxid)fluoride und des für die Granulatherstellung wichtigen Binders führen zu einem technologischen Problem. Wird der etablierte (und für MgO als Zusatzstoff optimierte) Herstellungsprozess verwendet, werden durch die ungewollten Reaktionen der Additive mit dem Binder die Keramikgefüge unbrauchbar. Wird dagegen mit dem Schlickerguss ein anderer Herstellungsprozess gewählt, können die gewünschten Stückzahlen an transparenter Keramik nicht hergestellt werden. Die durchgeführten Vorversuche, die Oberflächen der Magnesium(hydroxid)fluoride so zu verändern, dass sie keine Reaktion mehr mit dem Binder zeigen, führten bislang zu keinem positiven Ergebnis.



## 7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die lokalen Strukturen und die Eigenschaften von über die wässrige fluorolytische Sol-Gel Synthese hergestellten Hydroxidfluoriden des Aluminiums und des Magnesiums untersucht. Wegen des Fokusses auf ihre Verwendbarkeit als Sinterhilfsmittel in der Korundkeramikherstellung ist auch das thermische Verhalten der Metall(hydroxid)fluoride in unterschiedlichen Gasatmosphären sowie ihre Wirkung als Additive auf die Absenkung der Phasentransformationstemperatur von unterschiedlich mechanisch aktivierten böhmischen Xerogelen zu Korund untersucht worden. Weiterhin wurde die Wirksamkeit der Metall(hydroxid)fluoride als Sinterhilfsmittel in Abhängigkeit von der Art der Zumischung zu dem zu verarbeitenden Korundpulver bei der industriellen Herstellung von transparenten Korundkeramiken untersucht.

### **Metall(hydroxid)fluoride, reine Phasen und thermisches Verhalten**

Durch die Anwendung der fluorolytischen Sol-Gel Synthese mit wässriger Fluorwasserstoffsäure konnten im Rahmen dieser Arbeit Aluminium(hydroxid)fluoride mit sehr genau einstellbaren Stöchiometrien hergestellt werden. Um die Eigenschaften dieser Verbindungen zu charakterisieren, wurden verschiedene Oberflächen- und Festkörpermethode eingesetzt. Die röntgenamorphen Verbindungen besitzen große bis sehr große BET-Oberflächen und Partikelgrößen im einstelligen Nanometerbereich. Aufgebaut sind diese Phasen größtenteils aus eckenverknüpften  $\text{Al}(\text{F}/\text{OH})_6$ -Oktaedern mit unterschiedlichen F/OH-Verhältnissen. Trotz des Vorliegens von oktaedrischen Baueinheiten, sind die Strukturen der untersuchten Aluminium(hydroxid)fluoride überwiegend amorph, die  $\text{Al}(\text{F}/\text{OH})_6$ -Oktaeder sind unregelmäßig miteinander verknüpft. Der Grad an struktureller Störung wächst dabei mit steigendem OH-Gehalt der Verbindungen an. Durch die Messung von Festkörper-NMR Spektren konnte gezeigt werden, dass sich neben den sechsfach koordinierten Aluminium-Spezies zusätzlich noch fünffach- ( $\text{Al}(\text{F}/\text{OH})_5$ ) und vierfach ( $\text{Al}(\text{F}/\text{OH})_4$ ) koordinierte Aluminium-Spezies in den Verbindungen befinden. Durch die Entfaltung der  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spektren von  $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlF}_2(\text{OH})$  und  $\text{AlF}(\text{OH})_2$  unter Verwendung von *Czjzek*-Verteilungsfunktionen konnten den breiten Signalen verschiedene  $\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ ,  $\text{AlF}_x\text{O}_{5-x}$  sowie  $\text{AlF}_x\text{O}_{4-x}$ -Polyeder zugeordnet werden. Für die  $\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaeder war es sogar möglich, unterschiedliche F/O-Verhältnisse zuzuordnen.

Bei der Untersuchung des thermischen Verhaltens der Aluminium(hydroxid)fluoride zeigte sich ein großer Einfluss der Gasatmosphäre auf die gebildeten Phasen. Die Temperung in

quasi-isobaren Tiegeln (Q-Tiegel) und in Argonatmosphäre führt zur Dismutierung der Phasen in Aluminiumfluorid und Aluminiumoxid. Bei der Verwendung von synthetischer Luft ( $\text{N}_2/\text{O}_2$ -Gemisch) ist der detektierbare Anteil von Aluminiumfluorid in den Zersetzungsprodukten geringer, da die Sublimation von  $\text{AlF}_3$  durch die größere Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität von synthetischer Luft begünstigt wird. Ist Feuchtigkeit in der Gasatmosphäre vorhanden, kommt es zur Pyrohydrolyse von Al-F-Bindungen und die nach der Temperung resultierenden Phasen sind  $\text{AlF}_3$ -frei. Die Verwendung von feuchter synthetischer Luft führt während der Temperung bei  $900^\circ\text{C}$  zur (anteiligen) Bildung von kristallinem  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (neben Übergangsaluminiumoxiden). Es zeigte sich, dass der Fluoridgehalt der Aluminium(hydroxid)fluoride einen direkten Einfluss auf den gebildeten Anteil von Korund hat. Je höher der Fluoridgehalt der Probe ist, desto mehr Korund wird gebildet, im Falle von  $\text{AlF}_3 \cdot 1.12 \text{ H}_2\text{O}$  ist  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  sogar die einzige detektierbare Phase (XRD). Die Pyrohydrolyse in Verbindung mit der Sublimation verringern den  $\text{AlF}_3$ -Gehalt und begünstigen die Korundbildung bei den hier angewandten niedrigen Temperaturen. Der thermische Abbau der hier besprochenen *amorphen* Aluminium(hydroxid)fluoride unterscheidet sich deutlich von dem der *kristallinen* Aluminium(hydroxid)fluoride. Durch die Anwendung der differenziellen Thermoanalyse konnte gezeigt werden, dass ein Masseverlust (durch kondensierende OH-Gruppen und die Bildung von HF) nicht wie in den kristallinen Verbindungen kontinuierlich über einen großen Temperaturbereich auftritt, sondern dass die Kondensation der OH-Gruppen bei den amorphen Verbindungen bei etwa  $200^\circ\text{C}$  stattfindet und zur Bildung von stabilen Phasen führt, die erst durch die Sublimation von  $\text{AlF}_3$  zu Aluminiumoxid zersetzt werden. Die Untersuchung der sich bildenden Phasen gelang durch das vorsichtige Entwässern von Aluminiumhydroxidfluoriden im Röhrenofen. Die sich bildenden Aluminium(hydr)oxidfluoride sind röntgenamorph, besitzen starke *Lewis*-saure Zentren und sind sehr feuchtigkeitsempfindlich. Trotz der bei der Entwässerung angewandten hohen Temperaturen von bis zu  $500^\circ\text{C}$  besitzen die Verbindungen große BET-Oberflächen. Die Entfaltung der  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spektren der Aluminium(hydr)oxidfluoride unter Verwendung von *Czjzek*-Verteilungsfunktionen gelang durch die Verwendung von Parametern, welche durch die Auswertung von 3Q MAS NMR Experimenten erhalten werden konnten. Dadurch war es möglich, in den  $^{27}\text{Al}$  Spektren der Aluminium(hydr)oxidfluoride die Signale von vier-, fünf- und sechsfach koordinierten Aluminiumzentren mit unterschiedlichen F/O-Verhältnissen zuzuordnen. Die Integration der durch die Simulation erhaltenen Signale ergab für „AlFO“ ein ähnliches Verhältnis von vierfach zu sechsfach koordinierten Aluminiumzentren wie im

kürzlich gefundenen kristallinen orthorhombischen AlFO. Die vorsichtige Entwässerung der Aluminiumhydroxidfluoride bietet also einen einfachen Zugang zu Aluminium(hydr)oxidfluoriden, die auf anderen Syntheserouten nicht oder nur in geringen Mengen zugänglich sind.

Die Synthese von Magnesium(hydroxid)fluoriden durch das fluorolytische Sol-Gel Verfahren mit wässriger Fluorwasserstoffsäure führt zu Verbindungen mit großen BET-Oberflächen und Teilchengrößen im einstelligen Nanometerbereich. Die Stöchiometrie der Magnesium(hydroxid)fluoride lässt sich durch die molare Menge von zugegebener Fluorwasserstoffsäure sehr gut einstellen. Die Eigenschaften der teilkristallinen Magnesium(hydroxid)fluoride wurden durch die Anwendung verschiedener Oberflächen- und Festkörpermethoden untersucht. Sie besitzen *Brønsted*-basische (OH-Gruppen) neben *Lewis*-sauren Zentren.

Bei der Untersuchung des thermischen Verhaltens der Magnesium(hydroxid)fluoride zeigte sich, dass diese Phasen nach ihrer Dismutierung in Magnesiumoxid und Magnesiumfluorid bei etwa 450°C thermisch sehr stabil sind. Bei höheren Temperaturen kommt es zu keiner weiteren Reaktion oder zu Ausgasungsprozessen (z. B. durch Pyrohydrolyse oder Sublimation). Während der Untersuchung des thermischen Verhaltens der Verbindungen durch die differenzielle Thermoanalyse konnte der *Brønsted*-basische Charakter der Magnesiumhydroxidfluoride durch die Detektion von CO<sub>2</sub> bestätigt werden. Die Temperung der Magnesium(hydroxid)fluoride bei 900°C führt (außer beim MgF<sub>0.5</sub>(OH)<sub>1.5</sub>) immer zu einer vollständigen Dismutierung in MgO und MgF<sub>2</sub>, es sind keine gemischten Mg(F/O)<sub>x</sub>-Spezies detektierbar. Die vorsichtige Entwässerung der Magnesium(hydroxid)fluorid-Phasen bei 300°C führt zur Bildung von Magnesium(hydr)oxidfluoriden. Es konnte gezeigt werden, dass die Dismutierung der Magnesium(hydroxid)fluoride über die Bildung von MgF<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Spezies abläuft. Die MAS NMR Spektren zeigten ebenfalls Hinweise auf die Bildung von vier- und fünffach koordinierten Mg(F/O)<sub>x</sub>-Spezies bzw. auf das Vorliegen von sechsfach koordinierten Mg(F/O)<sub>6</sub>-Oktaedern in oxidischer Umgebung.

### **Phasenumwandlungen**

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch die Wirksamkeit der Metall(hydroxid)fluoride auf die Absenkung der Phasenumwandlungstemperatur von Pseudoböhmit (AlOOH-Xerogel) zu Korund untersucht. Zusätzlich wurden Untersuchungen über die Auswirkungen unterschiedlicher mechanischer Aktivierungen auf das Phasentransformationsverhalten durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass die Kombination aus Fluoriddotierung und mechanischer Aktivierung die Temperatur der Phasenumwandlung von Pseudoböhmit zu

Korund sehr weit absenken kann. Die Verwendung von Aluminium(hydroxid)fluoriden als Zusatzstoffe liefert wegen der stattfindenden Pyrohydrolyse der Al–F-Bindungen (nahezu) phasenreine Aluminiumoxide. Wenn die Proben zusätzlich durch das Vermahlen in der Planetenmühle mechanisch aktiviert wurden, findet bei 900°C eine komplette Phasenumwandlung zu Korund statt. Der Beginn der Phasentransformation kann sogar schon bei 700°C beobachtet werden.

Die Verwendung von Magnesium(hydroxid)fluoriden als Zusatzstoffe zeigte eine Besonderheit dieser Verbindungen. Die Zugabe der Magnesium(hydroxid)fluoride während der oxidischen Sol-Gel Synthese des Pseudoböhmits führte nicht nur zu einer homogenen Verteilung der Zusatzstoffe im resultierenden Xerogel wie bei der Verwendung der Aluminium(hydroxid)fluoride, sondern auch zu einer „Beschichtung“. Durch  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Experimente konnte der Nachweis erbracht werden, dass sich über Fluor oberflächlich an aktive Aluminiumzentren adsorbierte  $\text{MgF}_x(\text{OH})_{2-x}$ -Spezies bilden. Diese adsorbierten  $\text{MgF}_x(\text{OH})_{2-x}$ -Spezies bleiben sogar nach der Temperung bei 900°C intakt und unterliegen keiner Dismutierung. Durch die mechanische Aktivierung der Proben geht ihre Anzahl aber zurück. Die Wirkung der Magnesium(hydroxid)fluoride auf die Absenkung der Phasenumwandlungstemperatur ist etwas geringer als die der Aluminium(hydroxid)fluoride. Trotzdem konnte der Beginn der Phasenumwandlung von Pseudoböhmit zu Korund bei der Kombination aus Fluoriddotierung und Vermahlen der Proben auf 700°C abgesenkt werden.

Die nach der Temperung von  $\text{AlOOH}$ -Xerogel/Metall(hydroxid)fluorid-Gemischen erhaltenen Korundphasen wurden anschließend mit Hilfe der Dilatometrie auf ihr Potenzial als Ausgangspulver für die Herstellung von Korundkeramiken getestet. Dabei zeigte sich, dass die Magnesium(hydroxid)fluoride als Zusatzstoffe wegen der thermischen Stabilität ihrer Abbauprodukte eine größere Wirkung erzielen.

### **Sinterhilfsmittel**

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und charakterisierten Metall(hydroxid)fluoride wurden im Rahmen eines Industrieprojektes auf ihre Wirksamkeit als Sinterhilfsmittel bei der Herstellung transparenter Korundkeramiken getestet. Es zeigte sich, dass die Art der Zumischung einen entscheidenden Einfluss auf die Wirksamkeit der Sinterhilfsmittel hat: je homogener die Metall(hydroxid)fluorid-Verteilung gelingt, desto feiner und härter wird das resultierende Gefüge nach der Sinterung. Es konnte gezeigt werden, dass Aluminium(hydroxid)fluoride wegen der stattfindenden Ausgasungsprozesse trotz verschiedener angewandter Sinterregime als Sinterhilfsmittel nicht geeignet sind. Die

Verwendung von Magnesium(hydroxid)fluoriden als Sinteradditive führt in Abhängigkeit ihrer Zumischungsart zu, im Vergleich zur Verwendung herkömmlicher Additive, extrem verbesserten Keramiken mit höherer Härte und Transparenz. Die hohe Wirksamkeit der Magnesium(hydroxid)fluoride kann auf ihr Vermögen zurückgeführt werden, an aktive Aluminiumzentren zu adsorbieren und so eine extrem feine Verteilung im Feststoff zu ermöglichen.

## 8 Experimenteller Teil

### 8.1 Verwendete Methoden und Geräte

**Röntgenbeugung (XRD):** Röntgenpulverdiffraktogramme wurden mit einem Seifert XRD 3003 TT Gerät in *Bragg-Brentano*-Geometrie aufgenommen. Als Strahlenquelle diente eine Analytik-Röntgenröhre DX-Cu 12x0.4-S mit Cu  $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Luftempfindliche Proben wurden in der Glovebox mit röntgenamorpher Polyimidfolie (Kapton, DuPont) abgedeckt und mit Kel-F-Fett abgedichtet. Die Phasenzuordnung der Proben erfolgte durch den Vergleich mit bekannten kristallinen Verbindungen aus der ICCD-PDF-Datenbank [120].

**Festkörper-NMR-Spektroskopie (MAS NMR):** Festkörper-NMR Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 400 Spektrometer mit 2.5 mm MAS-Probenkopf aufgenommen. Die Rotationsfrequenzen betrugen bis zu 32 kHz, die Larmorfrequenzen betrugen 374.6 MHz für  $^{19}\text{F}$  und 104.6 MHz für  $^{27}\text{Al}$ .

$^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren ( $I = 1/2$ ) wurden mit einer  $\pi/2$ -Pulsdauer von  $p1 = 2 \text{ \mu s}$ , einer Pulswiederholzeit von 10 s und, wenn nicht anders angegeben, 64 Akkumulationen aufgenommen. Die isotropen chemischen Verschiebungen sind relativ zu  $\text{CFCl}_3$  angegeben.  $^{19}\text{F}$ -Untergrundsignale wurden mit speziellen *depth*-Pulsfolgen [193] unterdrückt. Rotorsynchronisierte *spin echo* Experimente wurden bei Rotationsgeschwindigkeiten von  $\nu_{\text{Rot}} = 25 \text{ kHz}$  durchgeführt.

$^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spektren ( $I = 5/2$ ) wurden mit einer  $\pi/6$ -Pulsdauer von  $p1 = 1 \text{ \mu s}$ , einer Pulswiederholzeit von 1 s und, wenn nicht anders angegeben, 20000 Akkumulationen aufgenommen. Die isotropen chemischen Verschiebungen sind relativ zu einer 1M wässrigen Lösung von  $\text{AlCl}_3$  angegeben.

NMR Experimente mit Transfer der Magnetisierung ( $^{19}\text{F} \rightarrow ^{27}\text{Al}$  CP MAS NMR, HETCOR) wurden bei Rotationsfrequenzen von  $\nu_{\text{Rot}} = 25 \text{ kHz}$  durchgeführt. Die Kontaktzeit für die  $^{19}\text{F} \rightarrow ^{27}\text{Al}$  CP MAS NMR Experimente betrug 700  $\mu\text{s}$ . In Vorbereitung für  $^{19}\text{F} \rightarrow ^{27}\text{Al}$  HETCOR Experimente (*wise*-basierend, *wide line separation*) wurden die CP-Bedingungen (RF-Feldstärken, Kontaktzeiten) für jede Probe optimiert.

<sup>27</sup>Al 3Q MAS NMR Experimente (*triple quantum*) wurden unter Anwendung einer 3-Puls Sequenz (mit z-Filter) erhalten. Zur Herstellung der 3Q-Kohärenz wurde eine Pulsdauer von 3.5  $\mu$ s und für die Rückführung in den 0Q-Zustand ( $\pm 3Q \rightarrow 0Q$ ) wurde eine Pulsdauer von 1.5  $\mu$ s verwendet. Die RF-Feldstärken betrugen jeweils 125 kHz. Der selektive z-Filter-Puls dauerte 8  $\mu$ s (RF-Feld: 13 kHz). Um 2D Konturplots zu erhalten, wurden die Spektren nach zweidimensionaler *Fourier*-Transformation geschert [97].

Die Simulation ausgewählter Spektren erfolgte auf Grundlage der aus 3Q MAS NMR Spektren erhaltenen Startwerte mit der Software dmfit unter Verwendung von *Czjzek*-Verteilungsfunktionen [194].

**Elementaranalyse (EA):** C, H, N-Gehalte wurden mit einem Leco CHNS-932 Analyzer oder mit einem Euro EA Elemental Analyzer bestimmt. Der Fluoridgehalt der Proben wurde mit einer fluoridsensitiven Elektrode nach Soda-Pottasche-Aufschluss bestimmt. Die Aluminium- und Magnesiumbestimmungen erfolgten durch ICP-OES (IRIS Intrepid HR DUO) nach saurem Aufschluss (Al: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 220°C, 20 min.; Mg: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 220°C, 20 min.; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 180°C, 20 min.) in einer Labormikrowelle (ETHOS plus).

**Thermoanalyse (DTA-TG):** Für thermoanalytische Messungen wurde ein STA 409 C/CD (Netzsch Gerätebau GmbH), ausgerüstet mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (Balzers QMG 422) verwendet. Die Messungen erfolgten in Platintiegeln in N<sub>2</sub>-Atmosphäre unter Verwendung eines DTA-TG Probenträgersystems mit Pt/PtRh10-Thermoelement.

**Bestimmung der Oberflächeneigenschaften (BET):** Die Bestimmung der spezifischen Oberflächen ( $S_{\text{BET}}$ ), der mittleren Porenvolumina ( $V_p$ ) und der mittleren Porendurchmesser ( $d_p$ ) mittels der Adsorption/Desorption von N<sub>2</sub>- oder Ar bei -196°C erfolgte mit einem Micromeritics ASAP 2020. Vor jeder Messung wurden die Proben 12 Stunden im Hochvakuum ( $5 \times 10^{-5}$  mbar) ausgeheizt. Die erhaltenen Isothermen wurden nach *Brunauer-Emmet-Teller*-Modellen (BET) verarbeitet.

**Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR):** Transmissions-IR-Spektren der Proben wurden in Form von KBr-Presslingen im Wellenlängenbereich von 4000-400 cm<sup>-1</sup> mit einem FT-PE Spektrum System 2000 (Perkin Elmer) aufgenommen.

**Transmissionselektronenmikroskopie (TEM):** Für die Transmissionselektronenmikroskopie wurde ein JEOL JEM-2200 FS mit einer Beschleunigungsspannung von 200 keV verwendet. Die Proben wurden in Methanol suspendiert und ein Tropfen dieser Suspension wurde auf

ein kohlenstoffbeschichtetes Kupfernetz gegeben. Nach Verdunsten des Methanols wurde der Probenträger in das TEM überführt und die Probe vermessen.

**Rasterelektronenmikroskopie (SEM/EDX):** Im Rahmen der Rasterelektronenmikroskopie wurde ein JEOL JSM-6060, ausgerüstet mit energiedispersivem Detektor für Röntgenstrahlen (EDX) der Firma Röntec verwendet. Die Pulverproben wurden auf doppelseitig klebendem Kohlenstoffband fixiert. Um eine Aufladung der Proben zu verhindern, wurden sie mit einem Shimadzu Surface Preparator PEC-2A mit Gold beschichtet (sputterdeposition).

**Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak (NH<sub>3</sub>-TPD):** Zur Bestimmung der Stärke saurer Zentren auf der Oberfläche einiger Proben wurde die temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak verwendet. Die Proben wurden eine Stunde im Argongasstrom bei 250°C ausgeheizt. Danach wurde Ammoniak bei Raumtemperatur auf der Oberfläche adsorbiert. Anschließend wurde die Desorption in Abhängigkeit der Temperatur (Heizrate: 10°C/min. bis 500°C) durch FTIR-Detektion der Bande bei 930 cm<sup>-1</sup> verfolgt.

**Photoakustik-FTIR-Spektren von adsorbiertem Pyridin (Pyridin-PAS):** Zur Bestimmung der Art von sauren Zentren auf der Oberfläche einiger Proben wurden diese in einem Argongasstrom bei 300°C für 30 min. ausgeheizt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Spülgas wird durch eine Injektion mit einer Spritze in Abständen von fünf Minuten zweimal mit je 30 µl Pyridin versetzt. Es wird weitere 30 min. gespült, um physisorbierte Spezies zu entfernen. Die Substanz wird in die Photoakustik-IR-Zelle überführt und vermessen. Für die Auswertung der Spektren wird zusätzlich ein Hintergrundspektrum der unbeladenen Probe aufgenommen und von der beladenen Probe subtrahiert.

**Photoelektronenspektroskopie (XPS/ESCA):** XPS-Messungen wurden an einem KRATOS Axis Ultra Spektrometer durchgeführt. Als Strahlungsquelle diente eine Al K<sub>α</sub>-Röntgenröhre. Die Photoelektronen wurden mit einem asphärischen Spiegelanalysator detektiert. Vor der Messung wurden die Proben im Vakuum (1x10<sup>-6</sup> mbar) entgast. Die Aufnahme hochaufgelöster Emissionsspektren (Al 2p, F 1s, O 1s) erfolgte im Hochvakuum (< 10<sup>-8</sup> mbar) in Schritten von 0.1 eV. Die Analyse und Auswertung der Daten erfolgte mit der Software CasaXPS (Casa Software).

**Schwindungsmessung/Dilatometrie:** Für die Messung des Sinterverhaltens einiger Proben wurde ein elektronisches Hochtemperatur-Vertikal-Dilatometer 402E der Firma Netzsch



verwendet. Die ausgeheizten Pulverproben wurden in Tablettenform gepresst und die thermische Ausdehnung/Schrumpfung in einem Temperaturbereich von 20-1450°C (Heizrate 10°C/min.) gemessen.

**Dynamische Lichtstreuung (DLS):** Für die Messung des hydrodynamischen Radius von Xerogelen und Solen wurde ein Ultrafine Particle Analyser der Firma Microtrac verwendet. Die Proben wurden in Wasser suspendiert und Agglomerate durch Ultraschall zerkleinert. Diese Suspension wurde tropfenweise in die Messkammer gegeben und mit Laserlicht der Wellenlänge 780 nm vermessen. Die gemessenen Partikelgrößen werden als Summenverteilung (Quotient aus dem Mengenanteil von Partikeln mit einer bestimmten Größe, die kleiner gleich der betrachteten Partikelgröße sind und der Gesamtmenge aller Partikel), Dichteverteilung (erste Ableitung der Summenverteilung) oder Volumenverteilung angegeben.

**Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS):** WAXS-Messungen ausgewählter Proben wurden am BESSY II (*Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie*, Berlin, Deutschland) durchgeführt [195]. Die Pulverproben wurden mit einem fokussierten, monochromatischen Röntgenstrahl ( $\mu$ Spot-Beamline, Photonenfluss:  $1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ , Ringstrom: 100 mA) vermessen. Die gestreuten Intensitäten wurden mit einem zweidimensionalen Röntgendetektor (MarMosaic, CCD 3072 x 3072 Pixel) aufgenommen. Die Interferenz gestreuter Strahlung führt zu Beugungsringen um die Strahlachse, welche von der Hintergrundstreuung korrigiert und mit Algorithmen von FIT2D [196] in Diffraktogramme umgewandelt wurden. Zur Kalibrierung der Beugungsexperimente diente  $\alpha$ -Aluminiumoxid (Korund).

**Mechanochemische Synthesen:** Für das Vermahlen der Proben wurde eine Planetenmühle Pulverisette 7 der Firma Fritsch verwendet. Es wurden pro Mahlbecher fünf Kugeln verwendet ( $m_{\text{Kugeln}}$ : 14.8 g;  $m_{\text{Probe}}$ : 1 g, Material: Sialon). Die Mahldauer betrug vier Stunden bei 600 rpm. Nach jeder Stunde wurde eine 15-minütige Mahlpause eingelegt.

**Temperungen:** Für die Temperungen der Proben wurde ein Röhrenofen MTF 12/38/400 der Firma Carbolite mit Quarzrohr verwendet. Die Heizraten betrugen 5°C/min. oder 20°C/min., die Haltezeiten betrugen vier Stunden. Als Gasatmosphären wurden Argon und synthetische Luft verwendet (Strömungsgeschwindigkeit: 20 ml/min.). Um die Gasatmosphäre anzufeuchten, wurde der Gasstrom durch eine mit Wasser gefüllte Gaswaschflasche geleitet. Die jeweiligen Endtemperaturen (300°C, 500°C, 700°C; 800°C, 900°C oder 1000°C) sind jeweils im Text dieser Arbeit genannt.

**Ultraschallbehandlung:** Für die Ultraschallbehandlung einiger Proben wurde ein Ultraschallbad Sonorex Super RK 1028 H der Firma Bandelin verwendet. Die Betriebsfrequenz betrug 35 kHz (Doppelhalbwelle) bei einer HF-Leistung von 300 W<sub>eff</sub> (Ultraschall-Spitzenleistung: 1200 W). Die Proben wurden in einem Becherglas für drei Stunden bei Raumtemperatur in das wassergefüllte Ultraschallbad gestellt.

## 8.2 Herkunft und Reinheit der Chemikalien

### Feste Stoffe

$\alpha$ -Aluminiumfluorid	$\alpha$ -AlF <sub>3</sub> , Aldrich, 99.9+%
Aluminiumisopropylat	Al(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> , Aldrich, 98+%
$\alpha$ -Aluminiumoxid (Korund)	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TAIMICRON TM-DAR, 99.99%
$\gamma$ -Aluminiumoxidhydroxid (Böhmite)	$\gamma$ -AlOOH, Nabaltec, 99%
basisches Aluminiumacetat	Al(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> OH, Fluka, p.a.
Magnesium (Metall)	Mg, Aldrich, 99.98%
$\alpha$ -Magnesiumfluorid	MgF <sub>2</sub> , Aldrich, 99.9%
Magnesiumoxid	MgO, Aldrich, $\geq 99$

### Flüssige Stoffe

Aluminium- <i>s</i> -butylat (ASB)	Al(O <sup>s</sup> Bu) <sub>3</sub> , ABCR, 75% in <i>s</i> -Butanol
Ethanol	EtOH, Aldrich, $\geq 99\%$
Fluorwasserstoffsäure (48%)	HF <sub>(aq.)</sub> , Fluka, 48 wt% in H <sub>2</sub> O
Fluorwasserstoffsäure (71%)	HF <sub>(aq.)</sub> , Fluka, 71 wt% in H <sub>2</sub> O
<i>iso</i> -Propanol	<sup>i</sup> PrOH, Aldrich, $\geq 99\%$
Methanol	MeOH, Sigma, $\geq 99.6\%$
Salpetersäure	HNO <sub>3</sub> , J. T. Baker, 65%
Tetrahydrofuran (THF)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O, Aldrich, $\geq 99\%$
Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA)	(CF <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O, ABCR, 99.5%

## Gase

Argon	Ar, 5.0, Air Liquide
Fluorwasserstoff	HF, Solvay
Stickstoff	N <sub>2</sub> , 5.0, Air Liquide
synthetische Luft	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> , 79%/21%, Air Liquide

## 8.3 Synthesevorschriften

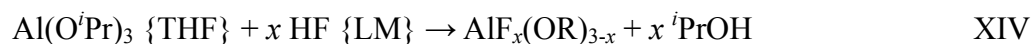
### 8.3.1 Allgemeine Arbeitsweise

Wenn nicht anders angegeben, wurde unter Schutzgas in ausgeheizten Schlenkgefäßen gearbeitet. Alle Lösungsmittel (THF, MeOH, *i*PrOH) wurden nach Standardmethoden getrocknet und über Molsieb unter Schutzgas aufbewahrt. Feuchtigkeitsempfindliche Proben wurden anschließend in einer Glovebox in Argon-Atmosphäre aufbewahrt.

### 8.3.2 Präparationen der alkoholischen HF-Lösungen

In einer PP-Flasche wird trockenes Lösungsmittel (MeOH oder *i*PrOH) vorgelegt und im Eisbad gekühlt. Anschließend wird über mehrere Stunden ein kontinuierlicher HF/Ar-Gasstrom eingeleitet. Der Gehalt an HF in der Lösung kann über die Gewichtszunahme abgeschätzt werden. Nach Beendigung der Einleitung wird die PP-Flasche mit einem Aufsatz verschlossen und unter Schutzgasatmosphäre gekühlt gelagert. Der genaue Gehalt an HF wird durch Titration mit NaOH-Lösung bestimmt (Indikator: Phenolphthalein). Die Konzentrationen der so hergestellten HF-Lösungen lagen zwischen 5 und 17 mol/l.

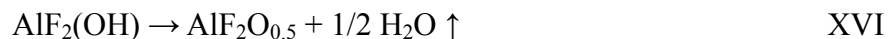
### 8.3.3 Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Aluminium(hydroxid)fluoriden



In einem Schlenkrohr werden 6.58 g (32.27 mmol) Al(O<sup>*i*</sup>Pr)<sub>3</sub> in 100 ml THF gelöst und unter starkem Rühren tropfenweise mit der entsprechenden Menge HF-Lösung versetzt. Es bildet sich ein opakes Sol oder Gel. Dieses Sol/Gel wird eine Stunde unter Rühren stehen gelassen. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck bei 70°C entfernt und der resultierende farblose Feststoff sechs Stunden bei 180°C im Vakuum getrocknet. Die so erhaltenen Aluminium(hydroxid)fluoride sind alle röntgenamorph. Die genauen

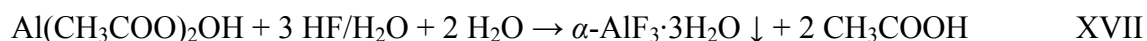
Ansatzgrößen, die Ergebnisse der Elementaranalysen und die daraus resultierenden Zusammensetzungen sind in Tabelle 3-1 aufgeführt.

#### 8.3.4 Synthese von Aluminium(hydr)oxidfluoriden „AlFO“



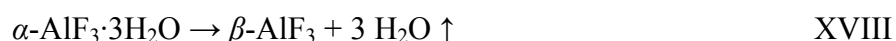
In einem Röhrenofen werden ca. 2 g  $\text{AlF(OH)}_2$  bzw.  $\text{AlF}_2(\text{OH})$  in einem speziellen Platintiegel (Q-Tiegel, Herstellung quasi-isobarer Bedingungen) im Argongasstrom mit  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  auf  $300^\circ\text{C}$  (Probenbezeichnung  $\text{AlF}_x(\text{OH})_y\text{-300}$ ) bzw. auf  $500^\circ\text{C}$  (Probenbezeichnung  $\text{AlF}_x(\text{OH})_y\text{-500}$ ) geheizt. Diese Temperatur wird für vier Stunden gehalten. Nach dem Abkühlen im Argongasstrom werden die Proben in eine Glovebox überführt und unter Schutzgas gelagert.

#### 8.3.5 Synthese von alpha-Aluminiumfluorid-Trihydrat $\alpha\text{-AlF}_3\cdot 3 \text{H}_2\text{O}$



In einem PP-Becherglas werden 11.04 ml wässrige Fluorwasserstoffsäure (320 mmol HF) auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. Dazu werden unter Eiskühlung und starkem Rühren innerhalb von 30 min. 6.48 g (40 mmol) basisches Aluminiumacetat  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{OH}$  gegeben. Die Temperatur der Mischung wurde ständig unter  $20^\circ\text{C}$  gehalten. Nach vollständiger  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{OH}$ -Zugabe wird noch eine Stunde unter Eiskühlung gerührt. Anschließend werden 60 ml kaltes Ethanol zugegeben und alles für 15 Stunden bei  $4^\circ\text{C}$  stehen gelassen. Dabei fällt ein weißer Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser und Ether gewaschen und anschließend bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet. Man erhält phasenreines, weißes  $\alpha\text{-AlF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (PDF 43-436). Ist die Temperatur während der Synthese auf über  $25^\circ\text{C}$  gestiegen, kann  $\beta\text{-AlF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  enthalten sein.

#### 8.3.6 Synthese von beta-Aluminiumfluorid $\beta\text{-AlF}_3$



In einem Röhrenofen werden 2 g (14.5 mmol)  $\alpha\text{-AlF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in einem speziellen Platintiegel (Q-Tiegel, Herstellung quasi-isobarer Bedingungen) im Argongasstrom mit  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  auf  $200^\circ\text{C}$  geheizt. Diese Temperatur wird zwei Stunden gehalten und anschließend wird mit

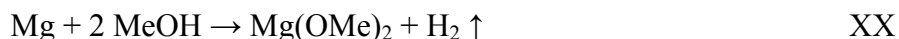
5°C·min.<sup>-1</sup> auf 400°C geheizt und diese Temperatur zwei Stunden gehalten. Nach dem Abkühlen im Argongasstrom wird phasenreines, weißes  $\beta$ -AlF<sub>3</sub> in quantitativer Ausbeute erhalten (PDF 84-1672).

### 8.3.7 Synthese von amorphem Aluminiumfluorid *am*-AlF<sub>3</sub>



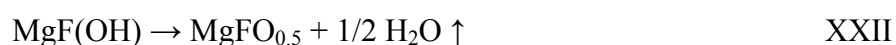
In einem Röhrenofen werden 1.5 g (10.9 mmol)  $\alpha$ -AlF<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O in einem speziellen Platintiegel (Q-Tiegel, Herstellung quasi-isobarer Bedingungen) im Argongasstrom mit 5°C·min.<sup>-1</sup> auf 200°C geheizt. Diese Temperatur wird zwei Stunden gehalten. Nach dem Abkühlen wird ein weißes, röntgenamorphes Pulver mit der Bruttozusammensetzung AlF<sub>3</sub> erhalten.

### 8.3.8 Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Magnesium(hydroxid)fluoriden und Magnesiummethoxidfluoriden



In einem Schlenkrohr mit Rückflusskühler und Blasenähler werden 0.77 g (31.68 mmol) Magnesiumspäne in 50 ml MeOH zu Magnesiummethoxid Mg(OMe)<sub>2</sub> umgesetzt. Es entsteht eine klare Lösung, zu der anschließend unter starkem Rühren tropfenweise die entsprechende Menge HF-Lösung gegeben wird. Es bildet sich ein opakes Sol oder Gel, abhängig von der zugesetzten HF-Menge. Das Sol/Gel wird zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck bei 70°C entfernt und der erhaltene weiße Feststoff sechs Stunden bei 180°C im Vakuum getrocknet. Die so erhaltenen Magnesium(hydroxid)fluoride und Magnesiummethoxidfluoride sind partiell nanokristallin und zeigen im Röntgendiffraktogramm wenig ausgeprägte, breite Reflexe. Die genauen Ansatzgrößen, die Ergebnisse der Elementaranalysen und die daraus resultierenden Zusammensetzungen sind in Tabelle 5-1 aufgeführt.

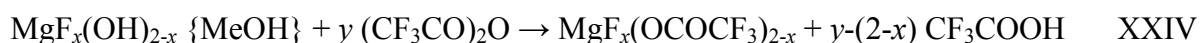
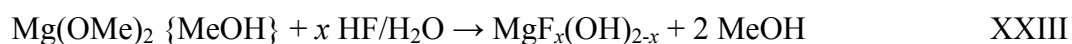
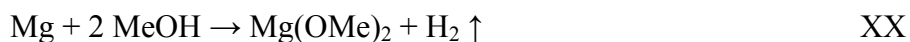
### 8.3.9 Synthese von Magnesium(hydr)oxidfluorid „MgFO<sub>0.5</sub>“



In einem Röhrenofen werden ca. 2 g MgF(OH) in einem speziellen Platintiegel (Q-Tiegel, Herstellung quasi-isobarer Bedingungen) im Argongasstrom mit 5°C·min.<sup>-1</sup> auf 300°C

(Probenbezeichnung MgF(OH)-300) bzw. auf 500°C (Probenbezeichnung MgF(OH)-500) geheizt. Diese Temperatur wird für vier Stunden gehalten. Nach dem Abkühlen im Argongasstrom werden die Proben in eine Glovebox überführt und unter Schutzgas gelagert.

### 8.3.10 Synthese oberflächenmodifizierter Magnesiumfluoride [192]



**Variante 1:** In einem Schlenkrohr mit Rückflusskühler und Blasenähler werden 0.29 g (11.85 mmol) Magnesiumspäne in 50 ml MeOH zu Magnesiummethoxid  $\text{Mg(OMe)}_2$  umgesetzt. Es entsteht eine klare Lösung, zu der anschließend unter starkem Rühren tropfenweise 23.70 mmol HF/H<sub>2</sub>O gegeben wird. Es bildet sich ein opakes Sol, dass 20 Minuten gerührt wird. Anschließend werden 0.33 ml (2.4 mmol; 10 Mol% bezogen auf HF) Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA,  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ ) zugetropft. Nach dem Abschluss der Zugabe klärt das Sol innerhalb von 30 Minuten komplett auf. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck bei 70°C entfernt und der erhaltene weiße Feststoff sechs Stunden bei 180°C im Vakuum getrocknet.

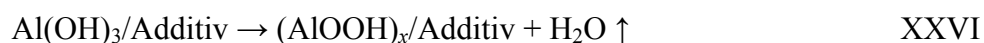
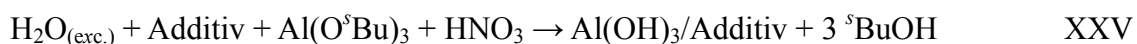
**Variante 2:** In einem Schlenkrohr mit Rückflusskühler und Blasenähler werden 0.66 g (27.40 mmol) Magnesiumspäne in 50 ml MeOH zu Magnesiummethoxid  $\text{Mg(OMe)}_2$  umgesetzt. Es entsteht eine klare Lösung, zu der anschließend unter starkem Rühren tropfenweise 54.80 mmol HF/H<sub>2</sub>O gegeben werden. Es bildet sich ein opakes Sol, dass drei Tage gerührt wird. Anschließend werden 0.76 ml (5.5 mmol; 10 Mol% bezogen auf HF) TFAA zugetropft. Nach dem Abschluss der Zugabe klärt das Sol innerhalb von 30 Minuten komplett auf. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck bei 70°C entfernt und der erhaltene weiße Feststoff sechs Stunden bei 180°C im Vakuum getrocknet.

**Variante 3:** Zwei Schlenkrohre werden über eine Glasbrücke miteinander verbunden. In einem Schlenkrohr befinden sich 1.5 g  $\text{MgF}_{1.9}(\text{OH})_{0.1}$  (hergestellt mit HF/H<sub>2</sub>O nach der allgemeinen Vorschrift zur Synthese von Magnesiumhydroxidfluoriden), in dem anderen Schlenkrohr befinden sich 30 ml TFAA. Am mit  $\text{MgF}_{1.9}(\text{OMe})_{0.1}$ -Pulver gefüllten Schlenkrohr wird Vakuum angelegt, bis das TFAA leicht zu sieden anfängt und in die Gasphase übergeht. Dieser Zustand (statisches Vakuum) wird 15 Minuten aufrechterhalten

und das System anschließend mit Argon gespült. Die Glasbrücke wird entfernt und das oberflächenmodifizierte Magnesiumfluorid im Vakuum entgast.

Die so erhaltenen oberflächenmodifizierten Magnesiumfluoride sind alle partiell nanokristallin und zeigen im Röntgendiffraktogramm nur breite Reflexe.

### 8.3.11 Synthese dotierter böhmischer Xerogele [83, 134]



In einem abgedeckten Becherglas werden 75 ml Wasser auf 85-90°C erwärmt. Anschließend werden unter ständigem Rühren 13 Mol% (bezogen auf AlOOH) des jeweiligen Additivs hinzugegeben. Nach zehn Minuten werden unter Rühren 20 mmol Aluminium-*s*-Butylat  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_3$  tropfenweise hinzugegeben. Nach fünf Minuten werden weitere 23 mmol Aluminium-*s*-Butylat hinzugegeben und alles 45 min. bei 85-90°C gerührt. Während dieser Zeit bildet sich ein trübes Sol. Danach werden 4 x 3 ml 1M Salpetersäure zugetropft. Die Lösung klart auf und wird für eine weitere Stunde bei 85-90°C gerührt. Es wird über Nacht abgekühlt und das Sol auf einem Sandbad bei 90°C bis zur Trockne eingedampft. Das resultierende dotierte Xerogel wird im Trockenofen bei 120°C bis zur Massekonstanz getrocknet. In Tabelle 4-1 ( $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}$ ) bzw. Tabelle 6-1 ( $\text{MgF}_x(\text{OH})_{2-x}$ ) sind die Art des Additivs und die genauen Ansatzgrößen aufgeführt.

### 8.3.12 Synthese ultraschallbehandelter dotierter böhmischer Xerogele

In einem abgedeckten Becherglas werden 75 ml Wasser auf 85-90°C erwärmt. Anschließend werden unter ständigem Rühren 13 Mol% (bezogen auf AlOOH) des jeweiligen Additivs hinzugegeben. Nach zehn Minuten werden unter Rühren 20 mmol Aluminium-*s*-Butylat  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_3$  tropfenweise hinzugegeben. Nach fünf Minuten werden weitere 23 mmol Aluminium-*s*-Butylat hinzugegeben und alles 45 min. bei 85-90°C gerührt. Während dieser Zeit bildet sich ein trübes Sol. Danach werden 4 x 3 ml 1M Salpetersäure zugetropft. Die Lösung klart auf wird anschließend für drei Stunden mit Ultraschall behandelt. Es bildet sich ein Gel, welches über Nacht abgekühlt und auf einem Sandbad bei 90°C bis zur Trockne eingedampft wird. Das resultierende ultraschallbehandelte dotierte Xerogel wird im Trockenofen bei 120°C bis zur Massekonstanz getrocknet. In Tabelle 4-2 ( $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}$ ) bzw.

Tabelle 6-2 ( $\text{MgF}_x(\text{OH})_{2-x}$ ) sind die Art des Additivs und die genauen Ansatzgrößen aufgeführt.

### 8.3.13 Synthese gemahlener dotierter böhmischer Xeroge

Jeweils 1 g unbehandelter dotierter böhmischer Xeroge (siehe Synthesevorschrift 8.3.11) wurde in einer Planetenmühle vier Stunden bei 600 rpm gemahlen. In Tabelle 4-3 ( $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}$ ) bzw. Tabelle 6-3 ( $\text{MgF}_x(\text{OH})_{2-x}$ ) sind die Art des Additivs und die genauen Ansatzgrößen aufgeführt.

### 8.3.14 Beschichtung von Korundgranulat mit Metall(hydroxid)fluoriden

Für die Beschichtung der Korundgranulate werden Metall(hydroxid)fluorid-Sole nach den Synthesevorschriften 8.3.3 und 8.3.8 hergestellt. Das Volumen des Lösungsmittels entspricht jeweils dem Zwischenraumvolumen (bestimmt über die Schüttdichte) der eingesetzten Menge des Korundgranulates. Die Konzentration des Sols richtet sich nach der gewünschten Menge an Fluorid (0.08–8 wt%) bezogen auf die eingesetzte Menge an Korundgranulat. Für die Fluorierung der jeweiligen Metallalkoxide wird Fluorwasserstoffsäure (48%) verwendet. Für die Beschichtung der Korundgranulate werden diese in entsprechend konzentrierte Sole eingebracht und innig vermischt. Das Lösungsmittel wird bei 25°C im Trockenschrank entfernt und das resultierende beschichtete Pulver anschließend bei 80°C getrocknet. Die genauen Ansatzgrößen und Zusammensetzungen sind in Tabelle 8-1 aufgeführt.

**Tabelle 8-1:** Ansatzgrößen und Zusammensetzungen der beschichteten Korundgranulate.

Probenname	Beschichtet mit	Menge Korund	Fluoridgehalt	Zusammensetzung
IKTS1	$\text{AlF}(\text{OH})_2$	400 g	0.08 wt% (16.84 mmol)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}(\text{OH})_2$
IKTS2	$\text{AlF}(\text{OH})_2$	400 g	0.24 wt% (50.53 mmol)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}(\text{OH})_2$
IKTS3	$\text{AlF}_3$	400 g	0.08 wt% (16.84 mmol)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$
IKTS4	$\text{AlF}_3$	200 g	8 wt% (842.18 mmol)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$
IKTS7	$\text{MgF}_2$	250 g	0.08 wt% (10.53 mmol)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{MgF}_2$
IKTS8	$\text{MgF}_2$	250 g	0.5 wt% (65.80 mmol)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{MgF}_2$



### 8.3.15 Dotierung von Korundpulver mit Metall(hydroxid)fluoriden

Die für die Dotierung von Korundpulver verwendeten Metall(hydroxid)fluoride wurden nach den Synthesevorschriften 8.3.3 bzw. 8.3.8 hergestellt. Die Zumischung der Metall(hydroxid)fluoride zum Korundpulver erfolgte durch die Vermischung der entsprechenden Menge in einer Rührwerkskugelmühle.

Probenname	Dotiert mit	Menge Korund	Fluoridgehalt	Zusammensetzung
IKTS5	AlF <sub>3</sub>	400 g	0.08 wt% (16.84 mmol)	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /AlF <sub>3</sub>
IKTS6	AlF(OH) <sub>2</sub>	400 g	0.08 wt% (16.84 mmol)	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /AlF(OH) <sub>2</sub>
IKTS9	MgF <sub>2</sub>	400 g	0.08 wt% (16.84 mmol)	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgF <sub>2</sub>
IKTS10	MgF <sub>2</sub>	200 g	0.5 wt% (52.64 mmol)	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgF <sub>2</sub>
IKTS11	MgF(OH)	250 g	0.1 wt% (13.16 mmol)	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgF(OH)
IKTS12	MgF <sub>2</sub>	250 g	0.08 wt% (10.53 mmol)	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgF(OH)

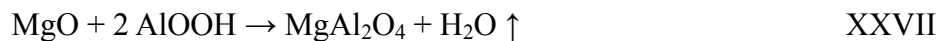
### 8.3.16 Synthese von Magnesiumfluorid-Solen für die Dotierung von Korundpulver

Die Herstellung der Magnesiumfluorid-Sole erfolgt analog der Synthesevorschrift 8.3.8. Als Fluorierungsmittel wird methanolische HF verwendet. Das entstandene Sol wird 7 Tage unter Schutzgasatmosphäre gerührt und klart in dieser Zeit vollständig auf. Die genauen Ansatzgrößen und Zusammensetzungen sind in Tabelle 8-2 aufgeführt. Die Sole wurden zu einer wässrigen Suspension der entsprechenden Menge Korundpulver gegeben und in einer Rührwerkskugelmühle vermischt.

**Tabelle 8-2:** Ansatzgrößen und Zusammensetzungen der MgF<sub>2</sub>-Sole.

Probenname	Fluoridgehalt	Konzentration	Zusammensetzung
IKTS13	10.53 mmol	0.26 M	0.2 g F <sup>-</sup> in 20 ml MeOH
IKTS14	78.95 mmol	0.26 M	1.5 g F <sup>-</sup> in 150 ml MeOH
IKTS15	21.05 mmol	0.26 M	0.4 g F <sup>-</sup> in 40 ml MeOH

### 8.3.17 Synthese von $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (Spinell)



0.25 g (6.24 mmol) Magnesiumoxid und 0.75g (12.48 mmol) Aluminiumhydroxidoxid (Böhmit) werden vier Stunden in der Planetenmühle bei 600 rpm gemahlen. Anschließend wird das Pulvergemisch für vier Stunden in einem Röhrenofen in einem Korundtiegel bei 900°C getempert (20°C/min. Heizrate). Nach dem Abkühlen wird ein phasenreines weißes Pulver erhalten.

# Literaturverzeichnis

- [1] Hornbogen, E.; Eggeler, G. und Werner, E. (2008): Werkstoffe - Aufbau und Eigenschaften 9. Auflage, Springer Berlin Heidelberg, Berlin.
- [2] Salmang, H.; Scholze, H. und Telle, R. (Herausgeber) (2006): Keramik 7. Auflage, Springer Berlin Heidelberg, Berlin.
- [3] Bye, G. C. und Simpkin, G. T. (1974): Influence of Cr and Fe on Formation of Alpha- $\text{Al}_2\text{O}_3$  from Gamma- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , J. Am. Ceram. Soc. 57 [8], Seite 367-371.
- [4] Okada, K.; Hattori, A.; Kameshima, Y.; Yasumori, A. und Das, R. N. (2000): Effect of monovalent cation additives on the gamma- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -to-alpha- $\text{Al}_2\text{O}_3$  phase transition, J. Am. Ceram. Soc. 83 [5], Seite 1233-1236.
- [5] Nofz, M.; Stöber, R.; Scholz, G.; Dörfel, I. und Schultze, D. (2005): The thermally induced transformation of pseudoboehmite gels—a comparison of the effects of corundum seeding and iron doping, J. Eur. Ceram. Soc. 25 [7], Seite 1095-1107.
- [6] Stöber, R.; Nofz, M.; Feist, M. und Scholz, G. (2006):  $\text{Fe}^{3+}$ -assisted formation of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , starting from sol–gel precursors, J. Solid State Chem. 179 [3], Seite 652-664.
- [7] MacKenzie, K. J. D.; Temuujin, J.; Smith, M. E.; Angerer, P. und Kameshima, Y. (2000): Effect of mechanochemical activation on the thermal reactions of boehmite ( $\gamma$ - $\text{AlOOH}$ ) and  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Thermochim. Acta 359 [1], Seite 87-94.
- [8] Matteazzi, P.; Basset, D.; Miani, F. und Le Caër, G. (1993): Mechanochemical synthesis of nanophase materials, Nanostruct. Mater. 2 [3], Seite 217-229.
- [9] Karagedov, G. R. und Lyakhov, N. Z. (1999): Preparation and sintering of nanosized  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder, Nanostructured Materials 11 [5], Seite 559-572.
- [10] MacKenzie, K. J. D.; Temuujin, J. und Okada, K. (1999): Thermal decomposition of mechanically activated gibbsite, Thermochim. Acta 327 [1-2], Seite 103-108.
- [11] Tonejc, A.; Tonejc, A. M.; Bagovic, D. und Kosanovic, C. (1994): Comparison of the transformation sequence from  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  (boehmite) to  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (corundum) induced by heating and by ball milling, Mater. Sci. Eng., A 181-182, Seite 1227-1231.
- [12] Gaffet, E.; Michel, D.; Mazerolles, L. und Berthet, P. (1997): Effects of High Energy Ball Milling on Ceramic Oxides, Mater. Sci. Forum 235-238, Seite 103-108.
- [13] Scholz, G.; Stöber, R.; Klein, J.; Silly, G.; Buzaré, J. Y.; Laligant, Y. und Ziemer, B. (2002): Local structural orders in nanostructured  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prepared by high-energy ball milling, J. Phys.: Condens. Matter 14 [8], Seite 2101-2117.
- [14] Stosiek, Ch.; Brehme, S.; Scholz, G. und Kemnitz, E. (2009): Influence of milling, sonication and fluoride doping of pseudoboehmites on their phase transformation behaviour to corundum, J. Eur. Ceram. Soc. 29 [13], Seite 2713-2720.
- [15] Zivkovic, Z.; Strbac, N. und Sestak, J. (1995): Influence of fluorides on polymorphous transformation of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  formation, Thermochim. Acta 266, Seite 293-300.
- [16] Krell, A.; Blank, P.; Ma, H.; Hutzler, T.; van Bruggen, M. P. B. und Apetz, R. (2003): Transparent Sintered Corundum with High Hardness and Strength, J. Am. Ceram. Soc. 86 [1], Seite 12-18.
- [17] Krell, A.; Hutzler, T. und Klimke, J. (2009): Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications, J. Eur. Ceram. Soc. 29 [2], Seite 207-221.

- [18] Apetz, R. und van Bruggen, M. P. B. (2003): Transparent alumina: A light-scattering model, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 [3], Seite 480-486.
- [19] Lences, Z.; Hirao, K.; Kanzaki, S.; Hoffmann, M. J. und Sajgalik, P. (2004): Reaction sintering of fluorine-doped  $\text{MgSiN}_2$ , *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 [12], Seite 3367-3375.
- [20] Mizuno, Y.; Taruta, S. und Kitajima, K. (2005): Low-temperature sintering of Z-type hexagonal ferrite by addition of fluorine containing glass powder, *J. Mater. Sci.* 40 [1], Seite 165-170.
- [21] Pollet, M.; Marinel, S. und Roulland, F. O. (2005): High decrease in  $\text{CaZrO}_3$  sintering temperature using complex fluoride fluxes, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 [12], Seite 2773-2777.
- [22] Kemnitz, E.; Groß, U.; Rüdiger, S. und Shekar, S. C. (2003): Amorphe Metallfluoride mit außergewöhnlich großer spezifischer Oberfläche, *Angew. Chem.* 115 [35], Seite 4383-4386.
- [23] Kemnitz, E.; Groß, U.; Rüdiger, S. und Shekar, S. C. (2003): Amorphous Metal Fluorides with Extraordinary High Surface Areas *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 [35], Seite 4251-4254.
- [24] Rüdiger, S.; Groß, U. und Kemnitz, E. (2007): Non-aqueous sol-gel synthesis of nano-structured metal fluorides, *J. Fluorine Chem.* 128 [4], Seite 353-368.
- [25] Murthy, J. Krishna; Groß, U.; Rüdiger, S.; Ünveren, E. und Kemnitz, E. (2004): Mixed metal fluorides as doped Lewis acidic catalyst systems: a comparative study involving novel high surface area metal fluorides, *J. Fluorine Chem.* 125 [6], Seite 937-949.
- [26] Coman, S. M.; Wuttke, S.; Vimont, A.; Daturi, M. und Kemnitz, E. (2008): Catalytic Performance of Nanoscopic, Aluminium Trifluoride-Based Catalysts in the Synthesis of (all-rac)-alpha-Tocopherol, *Adv. Synth. Catal.* 350 [16], Seite 2517-2524.
- [27] Ahrens, M.; Scholz, G.; Feist, M. und Kemnitz, E. (2006): Application of an alkoxide sol-gel route for the preparation of complex fluorides of the  $\text{MAlF}_4$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$ ),  $\text{M}_3\text{AlF}_6$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ), and  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$  type, *Solid State Sci.* 8 [7], Seite 798-806.
- [28] Adamczyk, B.; Troyanov, S. I.; Schneider, M. und Kemnitz, E. (2000): Synthesis, crystal structure and thermal behavior of fluoroaluminates of the composition  $(\text{NH}_4)[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{AlF}_6]$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}$ ),  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{AlF}_5(\text{H}_2\text{O})]$ , and  $(\text{PyH})_4[\text{Al}_2\text{F}_{10}]4\text{H}_2\text{O}$ , *Z. Anorg. Allg. Chem.* 626 [12], Seite 2543-2548.
- [29] Krüger, H.; Kemnitz, E.; Hertwig, A. und Beck, U. (2008): Transparent  $\text{MgF}_2$ -films by sol-gel coating: Synthesis and optical properties, *Thin Solid Films* 516 [12], Seite 4175-4177.
- [30] Stosiek, Ch.; Scholz, G.; Eltanany, G.; Bertram, R. und Kemnitz, E. (2008): Novel synthesis and thermal behaviour of aluminium hydroxy fluorides  $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}$ , *Chem. Mater.* 20 [17], Seite 5687-5697.
- [31] König, R. (2009): Lokale Strukturen nanoskopischer Aluminiumalkoxidfluoride und chemisch verwandter kristalliner Verbindungen, Dissertation, Mathematisch Naturwissenschaftliche Fakultät I, Institut für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin, Berlin, Germany.
- [32] Weil, M. und Kubel, F. (2002): Single-crystal growth and classification of  $\text{EuAlF}_5$  and solid solutions  $\text{M(II)}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{AlF}_5$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) within the structural family of tetragonal  $\text{M(II)M(III)F}_5$  compounds, *J. Solid State Chem.* 164 [1], Seite 150-156.
- [33] Bulou, A.; Leble, A.; Hewat, A. W. und Fourquet, J. L. (1982):  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  - Determination of the Ordered and Disordered Structures by Neutron Powder Profile Refinement, *Mater. Res. Bull.* 17 [3], Seite 391-397.

- [34] Bentrup, U.; Lebail, A.; Duroy, H. und Fourquet, J. L. (1992): Polymorphism of  $\text{CsAlF}_4$  - Synthesis and Structure of 2 New Crystalline Forms, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 29 [2], Seite 371-381.
- [35] Herron, N.; Thorn, D. L.; Harlow, R. L.; Jones, G. A.; Parise, J. B.; Fernandez-Baca, J. A. und Vogt, T. (1995): Preparation and Structural Characterization of Two New Phases of Aluminum Trifluoride, *Chem. Mater.* 7 [1], Seite 75-83.
- [36] Ahrens, M.; Scholz, G. und Kemnitz, E. (2009): An empirical model to calculate  $^{19}\text{F}$  isotropic chemical shifts in alkali-hexafluoroaluminates, *J. Fluorine Chem.* 130 [4], Seite 383-388.
- [37] Löscher, R. und Hebecker, C. (1979): Preparation and Crystal-Structure of  $\text{CsAlF}_4$ , *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* 34 [2], Seite 131-134.
- [38] Müller, D. und Bentrup, U. (1989):  $^{27}\text{Al}$  NMR-Untersuchungen an Alkalifluoroaluminaten, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 575 [8], Seite 17-25.
- [39] Daniel, P.; Bulou, A.; Rousseau, M.; Nouet, J.; Fourquet, J. L.; Leblanc, M. und Burriel, R. (1990): A Study of the Structural Phase-Transitions in  $\text{AlF}_3$  - X-Ray-Powder Diffraction, Dsc and Raman-Scattering Investigations of the Lattice-Dynamics and Phonon-Spectrum, *J. Phys.: Condens. Matter* 2 [26], Seite 5663-5677.
- [40] Chupas, P. J.; Chaudhuri, S.; Hanson, J. C.; Qiu, X. Y.; Lee, P. L.; Shastri, S. D.; Billinge, S. J. L. und Grey, C. P. (2004): Probing local and long-range structure simultaneously: An in situ study of the high-temperature phase transition of  $\alpha\text{-AlF}_3$ , *J. Am. Chem. Soc.* 126 [15], Seite 4756-4757.
- [41] Scholz, G.; Stößer, R.; Legein, C.; Buzare, J. Y. und Silly, G. (2000): Structural phase transition in  $\text{AlF}_3$ : An EPR study of doped powder samples, *Appl. Magn. Reson.* 18 [2], Seite 199-215.
- [42] König, R.; Scholz, G.; Scheurell, K.; Heidemann, D.; Buchem, I.; Unger, W. E. S. und Kemnitz, E. (2010): Spectroscopic characterization of crystalline  $\text{AlF}_3$  phases, *J. Fluorine Chem.* 131 [1], Seite 91-97.
- [43] Le Bail, A.; Jacoboni, C.; Leblanc, M.; De Pape, R.; Duroy, H. und Fourquet, J. L. (1988): Crystal Structure of the Metastable Form of Aluminum Trifluoride  $\beta\text{-AlF}_3$  and the Gallium and Indium Homologs, *J. Solid State Chem.* 77 [1], Seite 96-101.
- [44] Krah, T. (2005): Amorphes Aluminiumchlorofluorid und -bromofluorid — die stärksten bekannten festen Lewis-Säuren, Dissertation, Mathematisch Naturwissenschaftliche Fakultät I, Institut für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin, Berlin, Germany.
- [45] Fourquet, J. L.; Riviere, M.; Lebail, A.; Nygren, M. und Grins, J. (1988): Crystal-Structure and Protonic Conductivity of Pyrochlore Phases  $\text{Al}_2[(\text{OH})_{1-x}\text{F}_x]_6\cdot\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Al}_2[(\text{OH})_{1-x}\text{F}_x]_6$  ( $x \approx 0.5$ ), *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 25 [5-6], Seite 535-540.
- [46] Le Bail, A.; Fourquet, J. L. und Bentrup, U. (1992):  $\text{t-AlF}_3$  - Crystal-Structure Determination from X-Ray-Powder Diffraction Data - a New  $\text{MX}_3$  Corner-Sharing Octahedra 3D Network, *J. Solid State Chem.* 100 [1], Seite 151-159.
- [47] Kemnitz, E.; Groß, U.; Rüdiger, S.; Scholz, G.; Heidemann, D.; Troyanov, S.I.; Morosov, I.V. und Lemée-Cailleau, M.-H. (2006): Comparative structural investigation of aluminium fluoride solvates, *Solid State Sci.* 8 [12], Seite 1443-1452.
- [48] Matwiyoff, N. A. und Wageman, W. E. (1970): Nuclear Magnetic Resonance Studies of Aluminum(III) Fluoride Ion Complexes in Aqueous Solutions, *Inorg. Chem.* 9 [5], Seite 1031-1036.
- [49] König, R.; Scholz, G.; Pawlik, A.; Jäger, C.; van Rossum, B.; Oschkinat, H. und Kemnitz, E. (2008): Crystalline Aluminum Hydroxy Fluorides: Structural Insights

- Obtained by High Field Solid State NMR and Trend Analyses, J. Phys. Chem. C 112 [40], Seite 15708-15720.
- [50] Menz, D.; Mensing, Ch.; Hönle, W. und von Schnering, H. G. (1992): Zum thermischen Verhalten von Aluminiumfluoridhydroxidhydrat  $\text{AlF}_{2,3}(\text{OH})_{0,7}(\text{H}_2\text{O})$ , Z. anorg. allg. Chem. 611 [5], Seite 107-113.
  - [51] Cowley, J. M. und Scott, T. R. (1948): Basic Fluorides of Aluminum, J. Am. Chem. Soc. 70 [1], Seite 105-109.
  - [52] Roberson, C. E. und Hem, J. D. (1968): Activity product constant of cryolite at 25°C and one atmosphere using selective-ion electrodes to estimate sodium and fluoride activities, Geochim. Cosmochim. Acta 32 [12].
  - [53] Grobelny, M. (1977): High temperature crystallization of aluminum fluoride. Course, hydrolysis, solid phases., J. Fluorine Chem. 9 [3], Seite 187-207.
  - [54] Grobelny, M. (1977): The reaction of aluminum trifluoride solution with aluminum hydroxide and some reactions of the aluminum hydroxyfluoride obtained, J. Fluorine Chem. 10 [1], Seite 63-73.
  - [55] Grobelny, M. (1977): The hydrothermal decomposition of aluminum fluoride trihydrate. Kinetics and mechanism, J. Fluorine Chem. 9 [6], Seite 441-448.
  - [56] Johnson, R. L. und Siegel, B. (1966): Oxyfluorides and basic fluorides of aluminum, Nature (London, United Kingdom) 210 [5042], Seite 1256-1257.
  - [57] Francke, L.; Durand, E.; Demourgues, A.; Vimont, A.; Daturi, M. und Tressaud, A. (2003): Synthesis and characterization of  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Ga}^{3+}$  hydroxyfluorides: correlations between structural features, thermal stability and acidic properties, J. Mater. Chem. 13 [9], Seite 2330-2340.
  - [58] Dambournet, D.; Demourgues, A.; Martineau, C.; Pechev, S.; Lhoste, J.; Majimel, J.; Vimont, A.; Lavalley, J.-C.; Legein, C.; Buzaré, J.-Y.; Fayon, F. und Tressaud, A. (2008): Nanostructured Aluminium Hydroxyfluorides Derived from  $\beta\text{-AlF}_3$ , Chem. Mater. 20 [4], Seite 1459-1469.
  - [59] Kutoglu, A. (1992): The rutile structure of aluminum oxyfluoride ( $\text{Al}_{1-x}\text{O}_{1-3x}\text{F}_{1+3x}$ ),  $x = 0.0886$ , Z. Kristallogr. 199 [3-4], Seite 197-201.
  - [60] Vasiliev, A. D.; Melnikova, S. V. und Isaenko, L. I. (2009): Orthorhombic aluminium oxyfluoride,  $\text{AlOF}$ , Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 65 [4], Seite i20-i22.
  - [61] Boese, O.; Unger, W. E. S.; Kemnitz, E. und Schroeder, S. L. M. (2002): Active sites on an oxide catalyst for F/Cl-exchange reactions: x-ray spectroscopy of fluorinated  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Phys. Chem. Chem. Phys. 4 [12], Seite 2824-2832.
  - [62] Fischer, L.; Harlé, V.; Kasztelan, S. und d'Espinose de la Caillerie, J.-B. (2000): Identification of fluorine sites at the surface of fluorinated  $\gamma$ -alumina by two-dimensional MAS NMR, Solid State Nucl. Mag. Reson. 16 [1-2], Seite 85-91.
  - [63] Belkind, A.; Kopp, B. und Sherman, R. (1991): Deposition of  $\text{AlO}_x\text{F}_y$  films using d.c. reactive sputtering, Thin Solid Films 199 [2], Seite 279-290.
  - [64] Stosiek, Ch.; Scholz, G.; Schroeder, S. L. M. und Kemnitz, E. (2010): Structure and Properties of Noncrystalline Aluminum Oxide-Hydroxide Fluorides, Chem. Mater. 22 [7], Seite 2347-2356.
  - [65] Herron, N.; Harlow, R. L. und Thorn, D. L. (1993): Novel Coordination Geometries in Fluoroaluminate Salts, Inorg. Chem. 32 [14], Seite 2985-2986.

- [66] Herron, N.; Thorn, D. L.; Harlow, R. L. und Davidson, F. (1993): Organic Cation Salts of the Tetrafluoroaluminate Anion - Yes, It Does Exist, and Yes, It Is Tetrahedral, *J. Am. Chem. Soc.* 115 [7], Seite 3028-3029.
- [67] Groß, U.; Müller, D. und Kemnitz, E. (2003): Coordination geometry of the discrete pentafluoroaluminate dianion  $[\text{AlF}_5]^{2-}$ , *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 [23], Seite 2626-2629.
- [68] Subias, G.; Palacios, E.; Blasco, J. und GarciaRuiz, J. (1996): Phase transition and crystal structures of  $(\text{NH}_4)_2\text{MgF}_4$ , *J. Phys.: Condens. Matter* 8 [46], Seite 8971-8982.
- [69] Welsch, M. und Babel, D. (1991): Crystal-Structure Refinements at Rubidiumtetrafluorometallates (II) -  $\text{Rb}_2\text{MF}_4$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$ ), *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* 46 [2], Seite 161-164.
- [70] Schmidt, R. E.; Welsch, M.; Kummer-Dorner, S. und Babel, D. (1999): Single crystal structural studies at hexagonal fluoride perovskites  $\text{AM}^{\text{II}}\text{F}_3$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ), *Z. Anorg. Allg. Chem.* 625 [4], Seite 637-642.
- [71] Chakhmouradian, A. R.; Ross, K.; Mitchell, R. H. und Swainson, I. (2001): The crystal chemistry of synthetic potassium-bearing neighborite,  $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{MgF}_3$ , *Phys. Chem. Miner.* 28 [4], Seite 277-284.
- [72] Haines, J.; Leger, J. M.; Gorelli, F.; Klug, D. D.; Tse, J. S. und Li, Z. Q. (2001): X-ray diffraction and theoretical studies of the high-pressure structures and phase transitions in magnesium fluoride, *Phys. Rev. B* 64 [13], Seite 134110.
- [73] Crane, R. L. und Ehlers, E. G. (1969): System magnesium fluoride-magnesia-water, *Amer. J. Sci.* 267 [9], Seite 1105-1111.
- [74] Booster, J. L.; Voncken, J. H. L.; van Sandwijk, A. und Reuter, M. A. (2002): Characterization of hydroxyl-bearing magnesium fluoride containing physically bound water, *Powder Diffr.* 17 [2], Seite 112-118.
- [75] Prescott, H. A.; Li, Z.-J.; Kemnitz, E.; Deutsch, J. und Lieske, H. (2005): New magnesium oxide fluorides with hydroxy groups as catalysts for Michael additions, *J. Mater. Chem.* 15 [43], Seite 4616-4628.
- [76] Wuttke, S.; Coman, S. M.; Kröhnert, J.; Jentoft, F. C. und Kemnitz, E. (2009): Sol-gel prepared nanoscopic metal fluorides – a new class of tunable acid–base catalysts *Catal. Today* doi:10.1016/j.cattod.2009.10.008
- [77] Wefers, K. und Misra, C. (1987): Oxides and Hydroxides of Aluminum, Alcoa Technical Paper No. 19, revised, Seite 1-92.
- [78] Wood, B. J.; Kirkpatrick, R. J. und Montez, B. (1986): Order-Disorder Phenomena in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Spinel, *Am. Mineral.* 71 [7-8], Seite 999-1006.
- [79] Šepelák, V.; Indris, S.; Heitjans, P. und Becker, K. D. (2007): Direct determination of the cation disorder in nanoscale spinels by NMR, XPS and Mössbauer spectroscopy, *J. Alloys Compd.* 434-435, Seite 776-778.
- [80] Ebelmen, M. (1846): Untersuchungen über die Verbindungen der Borsäure und Kieselsäure mit Aether, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 57 [3], Seite 319-355.
- [81] Mazdias, K. S.; Dolloff, R. T. und Smith, J. S. (1969): Preparation of High-Purity Submicron Barium Titanate Powders, *J. Am. Ceram. Soc.* 52 [10], Seite 523-526.
- [82] Yoldas, B. E. (1975): Alumina gels that form porous transparent  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , *J. Mater. Sci.* 10 [11], Seite 1856-1860.
- [83] Yoldas, B. E. (1975): Alumina sol preparation from alkoxides, *Am. Ceram. Soc., Bull.* 54 [3], Seite 289-90.

- [84] Schmidt, H. K. (2001): Das Sol-Gel-Verfahren: Anorganische Synthesemethoden, Chem. Unserer Zeit 35 [3], Seite 176-184.
- [85] Schmidt, H. (2006): Considerations about the sol-gel process: From the classical sol-gel route to advanced chemical nanotechnologies, J. Sol-Gel Sci. Technol. 40 [2/3], Seite 115-130.
- [86] Löffelholz, J.; Engering, J. und Jansen, M. (2000): Sol-gel-process in the ammono-system - a novel access to silicon based nitrides, Z. anorg. allg. Chem. 626 [4], Seite 963-968.
- [87] Rovai, R.; Lehmann, C. W. und Bradley, J. S. (1999): Non-oxide sol-gel chemistry: Preparation from tris(dialkylamino)silazanes of a carbon-free, porous, silicon diimide gel, Angew. Chem. Int. Ed. 38 [13-14], Seite 2036-2038.
- [88] Gacoin, T.; Lahlil, K.; Larregaray, P. und Boilot, J. P. (2001): Transformation of CdS colloids: Sols, gels, and precipitates, J. Phys. Chem. B 105 [42], Seite 10228-10235.
- [89] Mohanan, J. L.; Arachchige, I. U. und Brock, S. L. (2005): Porous semiconductor chalcogenide aerogels, Science 307 [5708], Seite 397-400.
- [90] Mailhot, A. M.; Elyamani, A. und Riman, R. E. (1992): Reactive Atmosphere Synthesis of Sol-Gel Heavy-Metal Fluoride Glasses, J. Mater. Res. 7 [6], Seite 1534-1540.
- [91] Fujihara, S.; Masuda, Y.; Jin, J. S.; Kimura, T. und Tanabe, K. (1997): A novel sol-gel route to superconducting oxyfluoride  $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{O},\text{F})_y$  thin films, Physica C 280 [3], Seite 115-120.
- [92] Fujihara, S.; Tada, M. und Kimura, T. (2000): Controlling factors for the conversion of trifluoroacetate sols into thin metal fluoride coatings, J. Sol-Gel Sci. Techn. 19 [1-3], Seite 311-314.
- [93] Melling, P. J. und Thomson, M. A. (1990): Sol-Gel Preparation of Amorphous ZBLA Heavy-Metal Fluoride Powders, J. Mater. Res. 5 [5], Seite 1092-1094.
- [94] Rüdiger, S. K.; Groß, U.; Feist, M.; Prescott, H. A.; Shekar, S. C.; Troyanov, S. I. und Kemnitz, E. (2005): Non-aqueous synthesis of high surface area aluminium fluoride - a mechanistic investigation, J. Mater. Chem. 15 [5], Seite 588-597.
- [95] Dimitrov, A.; Wuttke, S.; Troyanov, S. und Kemnitz, E. (2008):  $\text{Mg}_6\text{F}_2(\text{OMe})_{10}(\text{MeOH})_{14}$  - An alkoxide fluoride of an alkaline earth metal, Angew. Chem. Int. Ed. 47 [1], Seite 190-192.
- [96] Dimitrov, A.; Koch, J.; Troyanov, S. I. und Kemnitz, E. (2009): Aluminum Alkoxide Fluorides Involved in the Sol-Gel Synthesis of Nanoscopic  $\text{AlF}_3$ , Eur. J. Inorg. Chem. [35], Seite 5299-5301.
- [97] König, R.; Scholz, G. und Kemnitz, E. (2009): Local structural changes in aluminium isopropoxide fluoride xerogels and solids as consequence of progressive fluorination degree, J. Phys. Chem. C 113 [16], Seite 6426-6438.
- [98] Scheurell, K. und Kemnitz, E. (2005): Amorphous aluminium fluoride as new matrix for vanadium-containing catalysts, J. Mater. Chem. 15 [45], Seite 4845-4853.
- [99] Ahrens, M. (2008): Direkte Sol-Gel Synthese komplexer Al-basierter Metallfluoride des Tetra- und Hexafluoroaluminat-Typs, Dissertation, Mathematisch Naturwissenschaftliche Fakultät I, Institut für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin, Berlin, Germany.
- [100] Ahrens, M.; Scholz, G. und Kemnitz, E. (2008): Synthesis and Crystal Structure of  $\text{RbKLiAlF}_6$  - the First Al-Elpasolite with Three Different Alkali Metals, Z. Anorg. Allg. Chem. 634 [15], Seite 2978-2981.



- [101] Clark, J. B.; Hastie, J. W.; Kihlberg, L. H. E.; Metselaar, R. und Thackeray, M. M. (1994): Definitions of Terms Relating to Phase-Transitions of the Solid-State, *Pure Appl. Chem.* 66 [3], Seite 577-594.
- [102] Garcia-Guinea, J.; Correcher, V.; Rubio, J. und Valle-Fuentes, F. J. (2005): Effects of preheating on diasporite: Modifications in colour centres, structure and light emission, *J. Phys. Chem. Solids* 66 [7], Seite 1220-1227.
- [103] Liu, S.; Zhang, L.; An, L.; Fei, W. und Heinrich, H. (2005): Phase transformation of mechanically milled nano-sized  $\gamma$ -alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 [9], Seite 2559-2563.
- [104] Suslick, K. S.; Hyeon, T. und Fang, M. (1996): Nanostructured Materials Generated by High-Intensity Ultrasound: Sonochemical Synthesis and Catalytic Studies, *Chem. Mater.* 8 [8], Seite 2172-2179.
- [105] Gedanken, A. (2004): Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials, *Ultrason. Sonochem.* 11 [2], Seite 47-55.
- [106] Domingos, R. N.; Vollet, D. R. und Bucalon, A. J. (1997): Structural changes induced by ultrasound during aging of the boehmite phase, *Ultrason. Sonochem.* 4 [4], Seite 321-323.
- [107] Stöber, R.; Scholz, G.; Buzaré, J.-Y.; Silly, G.; Nofz, M. und Schultze, D. (2005): A Magnetic Resonance Investigation of the Process of Corundum Formation Starting from Sol-Gel Precursors, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 [10], Seite 2913-2922.
- [108] Loong, C. K.; Richardson, J. W., Jr. und Ozawa, M. (1997): Structural phase transformations of rare-earth modified transition alumina to corundum, *J. Alloys Compd.* 250 [1-2], Seite 356-359.
- [109] Cava, S.; Tebcherani, S. M.; Pianaro, S. A.; Paskocimas, C. A.; Longo, E. und Varela, J. A. (2006): Structural and spectroscopic analysis of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase transition, *Mater. Chem. Phys.* 97 [1], Seite 102-108.
- [110] Kano, J.; Saeki, S.; Saito, F.; Tanjo, M. und Yamazaki, S. (2000): Application of dry grinding to reduction in transformation temperature of aluminum hydroxides, *Int. J. Miner. Process.* 60 [2], Seite 91-100.
- [111] Oberbach, T.; Günther, C.; Werner, G.; Tomandl, G. und Wolf, G. (1996): Influence of different amounts of hematite seedings on the temperature of phase transformation of transition aluminas into corundum, *Thermochimica Acta* 271, Seite 155-162.
- [112] Bowen, P.; Carry, C.; Hofmann, H. und Legros, C. (1997): Phase Transformation and Sintering of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Effects of Powder Characteristics and Dopants (Mg or Y), *Key Eng. Mater.* 132-136 [Pt. 2, Euro Ceramics V], Seite 904-907.
- [113] Radonjic, L.; Nikolic, L. und Obrenovic, Z. (1997): Sintering of magnesia doped sol-gel alumina, *Key Eng. Mater.* 132-136 [Pt. 2, Euro Ceramics V], Seite 908-911.
- [114] Odaka, A.; Yamaguchi, T.; Fujita, T.; Taruta, S. und Kitajima, K. (2008): Cation dopant effect on phase transformation and microstructural evolution in M<sup>2+</sup>-substituted  $\gamma$ -alumina powders, *J. Mater. Sci.* 43 [8], Seite 2713-2720.
- [115] Bagwell, R. B. und Messing, G. L. (1999): Effect of seeding and water vapor on the nucleation and growth of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 [4], Seite 825-832.
- [116] Nordahl, C. Scott und Messing, Gary L. (1998): Thermal analysis of phase transformation kinetics in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seeded boehmite and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Thermochim. Acta* 318 [1-2], Seite 187-199.

- [117] Li, J.; Wu, Y.; Pan, Y.; Liu, W. und Guo, J. (2007): Influence of fluorides on phase transition of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formation, *Ceram. Int.* 33 [6], Seite 919-923.
- [118] Wu, Y.; Zhang, Y.; Pezzotti, G. und Guo, J. (2002): Influence of AlF<sub>3</sub> and ZnF<sub>2</sub> on the phase transformation of gamma to alpha alumina, *Mater. Lett.* 52 [4-5], Seite 366-369.
- [119] Bae, I.-J. und Baik, S. (1997): Abnormal Grain Growth of Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 [5], Seite 1149-1156.
- [120] JCPDS-ICDD - International Centre for Diffraction Data: *PDF-2 Database (Sets 1-51 plus 70-89)*. PA 19073-3273 U.S.A., Release 2001. - PCPDFWIN Version 2.2.
- [121] Brunauer, S.; Emmett, P. H. und Teller, E. (1938): Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 [2], Seite 309-319.
- [122] Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J. und Siemieniewska, T. (1985): Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity (Recommendations 1984), *Pure Appl. Chem.* 57 [4], Seite 603-619.
- [123] Lecloux, A. und Pirard, J. P. (1979): Importance of Standard Isotherms in the Analysis of Adsorption-Isotherms for Determining the Porous Texture of Solids, *J. Colloid Interf. Sci.* 70 [2], Seite 265-281.
- [124] Lecloux, A. J. (1983): Texture of Catalysts, Anderson, J. R. und Boudart, M., *Catalysis - Science and Technology Bd. 2* Seite 171-230, Akademie-Verlag, Berlin.
- [125] Barrett, E. P.; Joyner, L. G. und Halenda, P. P. (1951): The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances .1. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 73 [1], Seite 373-380.
- [126] Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C. W.; Everett, D. H.; Haynes, J. H.; Pernicone, N.; Ramsay, J. D. F.; Sing, K. S. W. und Unger, K. K. (1994): Recommendations for the Characterization of Porous Solids, *Pure Appl. Chem.* 66 [8], Seite 1739-1758.
- [127] Siegbahn, K.; Nordling, C.; Johansson, G.; Hedman, J.; Hedén, P. F.; Hamrin, K.; Gelius, U.; Bergmark, T.; Werme, L. O.; Manne, R. und Baer, Y. (1969): ESCA spectra from free molecules - Chemical shifts, ESCA applied to free molecules. Seite 104-135, North-Holland Publishing Company, Amsterdam.
- [128] Rüdiger, S. und Kemnitz, E. (2008): The fluorolytic sol-gel route to metal fluorides - a versatile process opening a variety of application fields, *Dalton Trans.* [9], Seite 1117-1127.
- [129] Dambournet, D.; Demourgues, A.; Martineau, C.; Durand, E.; Majimel, J.; Legein, C.; Buzare, J. Y.; Fayon, F.; Vimont, A.; Leclerc, H. und Tressaud, A. (2008): Microwave Synthesis of an Aluminum Fluoride Hydrate with Cationic Vacancies: Structure, Thermal Stability, and Acidic Properties, *Chem. Mater.* 20 [22], Seite 7095-7106.
- [130] Vimont, A.; Lavalley, J. C.; Francke, L.; Demourgues, A.; Tressaud, A. und Daturi, M. (2004): Infrared study of the surface properties of HTB-type Al-, Cr-, Fe-hydroxyfluorides, *J. Phys. Chem. B* 108 [10], Seite 3246-3255.
- [131] Krah, T. und Kemnitz, E. (2006): The very strong solid Lewis acids aluminium chlorofluoride (ACF) and bromofluoride (ABF)—Synthesis, structure, and Lewis acidity, *J. Fluorine Chem.* 127 [6], Seite 663-678.
- [132] Bondam, J. (1971): Infrared-Absorption Spectra of a Number of Sodium Fluoroaluminates in Wavenumber Region between 500 and 800 cm<sup>-1</sup>, *Acta Chem. Scand.* 25 [9], Seite 3271-3276.
- [133] Dambournet, D.; Demourgues, A.; Martineau, C.; Durand, E.; Majimel, J.; Vimont, A.; Leclerc, H.; Lavalley, J.-C.; Daturi, M.; Legein, C.; Buzaré, J.-Y.; Fayone, F. und Tressaud, A. (2008): Structural investigations and acidic properties of high surface

- area pyrochlore aluminium hydroxyfluoride, *J. Mater. Chem.* 18 [21], Seite 2483–2492.
- [134] Dressler, M.; Nofz, M.; Malz, F.; Pauli, J.; Jäger, C.; Reinsch, S. und Scholz, G. (2007): Aluminum speciation and thermal evolution of aluminas resulting from modified Yoldas sols, *J. Solid State Chem.* 180 [9], Seite 2409-2419.
- [135] König, R.; Scholz, G.; Bertram, R. und Kemnitz, E. (2008): Crystalline aluminium hydroxy fluorides – suitable reference compounds for  $^{19}\text{F}$  chemical shift trend analysis of related amorphous solids, *J. Fluorine Chem.* 129 [7], Seite 598-606.
- [136] Krah, T.; Stöber, R.; Kemnitz, E.; Scholz, G.; Feist, M.; Silly, G. und Buzare, J.-Y. (2003): Structural Insights into Aluminum Chlorofluoride (ACF), *Inorg. Chem.* 42 [20], Seite 6474-6483.
- [137] Scholz, G. und Korup, O. (2006): High-energy ball milling—a possible synthesis route for cryolite and chiolite, *Solid State Sci.* 8 [6], Seite 678-684.
- [138] Kao, H. M. und Liao, Y. C. (2007): Direct solid-state NMR observation of tetrahedral aluminum fluorides in zeolite HY fluorinated by ammonium fluoride, *J. Phys. Chem. C* 111 [12], Seite 4495-4498.
- [139] Delmotte, L.; Soulard, M.; Guth, F.; Seive, A.; Lopez, A. und Guth, J. L. (1990):  $^{19}\text{F}$  MAS NMR studies of crystalline microporous solids synthesized in the fluoride medium, *Zeolites* 10 [8], Seite 778-783.
- [140] Guth, J. L.; Delmotte, L.; Soulard, M.; Brunard, N.; Joly, J. F. und Espinat, D. (1992): Synthesis of Al, Si-MFI-type zeolites in the presence of fluoride anions: structural and physicochemical characteristics, *Zeolites* 12 [8], Seite 929-935.
- [141] Kuznetsov, S. V.; Osiko, V. V.; Tkatchenko, E. A. und Fedorov, P. P. (2006): Inorganic nanofluorides and related nanocomposites, *Russ. Chem. Rev.* 75 [12], Seite 1065-1082.
- [142] Warf, J. C.; Cline, W. D. und Tevebaugh, R. D. (1954): Pyrohydrolysis in Determination of Fluoride and Other Halides, *Anal. Chem.* 26 [2], Seite 342-346.
- [143] Gaffet, E.; Bernard, F.; Niepce, J.-C.; Charlot, F.; Gras, C.; Le Caër, G.; Guichard, J.-L.; Delcroix, P.; Mocellin, A. und Tillement, O. (1999): Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis, *J. Mater. Chem.* 9 [1], Seite 305-314.
- [144] Menz, D.; Zacharias, A. und Kolditz, L. (1988): A comparison of the thermal behavior of  $\alpha$ -aluminum fluoride and aluminum fluoride hydrates, *J. Therm. Anal.* 33 [3], Seite 811-815.
- [145] Ponikvar, M. und Liebman, J. F. (2006): Paradoxes and paradigms: Observations on pyrohydrolytic decomposition of fluorine-containing materials and accompanying thermochemistry, *Struct. Chem.* 17 [1], Seite 75-78.
- [146] Yonezawa, S.; Jae-Ho, K. und Takashima, M. (2002): Pyrohydrolysis of rare-earth trifluorides in moist air, *Solid State Sci.* 4 [11-12], Seite 1481-1485.
- [147] Scholz, G.; Nieke, C.; Menz, D. und Kolditz, L. (1991): NDDO and ab initio molecular orbital studies of vapor phase complexes between HF and  $\text{AlF}_3$  molecules, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 231, Seite 95-102.
- [148] Menz, D.; Scholz, G.; Becker, D. und Binnewies, M. (1994): Der Gaskomplex  $\text{MnAlF}_5$  und sein Einfluß auf die sublimative Reinigung von  $\text{AlF}_3$ , *Z. Anorg. Allg. Chem.* 620 [11], Seite 1976-1982.
- [149] Ahlrichs, R.; Zhengyan, L. und Schnöckel, H. (1984): Zur Struktur der Moleküle  $(\text{AlF})_2$ ,  $\text{OAlF}$  und  $(\text{OAlF})_2$  - Matrix-IR-Untersuchungen und ab initio SCF-Rechnungen, *Z. anorg. allg. Chem.* 519 [12], Seite 155-164.

- [150] Murthy, J. K.; Gross, U.; Rudiger, S.; Rao, V. V.; Kumar, V. V.; Wander, A.; Bailey, C. L.; Harrison, N. M. und Kemnitz, E. (2006): Aluminum chloride as a solid is not a strong Lewis acid, *J. Phys. Chem. B* 110 [16], Seite 8314-8319.
- [151] Kline, C. H. und Turkevich, J. (1944): The vibrational spectrum of pyridine and the thermodynamic properties of pyridine vapors, *J. Chem. Phys.* 12 [7], Seite 300-309.
- [152] Seah, M. P. und Dench, W. A. (1979): Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids, *Surf. Interface Anal.* 1 [1], Seite 2-11.
- [153] Böse, O.; Kemnitz, E.; Lippitz, A. und Unger, W. E. S. (1997): C 1s- and Au 4f<sub>7/2</sub>-referenced XPS binding energy data obtained with different aluminum oxides, -hydroxides, and -fluorides, *Fresenius' J. Anal. Chem.* 358 [1-2], Seite 175-179.
- [154] Böse, O.; Unger, W. E. S.; Kemnitz, E. und Schroeder, S. L. M. (2002): Active sites on an oxide catalyst for F/Cl-exchange reactions: x-ray spectroscopy of fluorinated  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 [12], Seite 2824-2832.
- [155] Makarowicz, A. (2007): Surface Characterisation of Functionalised Fluoride Materials, Dissertation, Institute of Science and Technology, The University of Manchester, Manchester.
- [156] Tan, B. J.; Klabunde, K. J. und Sherwood, P. M. A. (1991): Xps Studies of Solvated Metal Atom Dispersed Catalysts - Evidence for Layered Cobalt Manganese Particles on Alumina and Silica, *J. Am. Chem. Soc.* 113 [3], Seite 855-861.
- [157] Taylor, J. A. (1982): An Xps Study of the Oxidation of Alas Thin-Films Grown by Mbe, *J. Vac. Sci. Technol.* 20 [3], Seite 751-755.
- [158] König, R.; Scholz, G.; Pawlik, A.; Jäger, C.; van Rossum, B. und Kemnitz, E. (2009): Identification of AlF<sub>x</sub>(OR)<sub>y</sub>-Species in Strongly Disordered Aluminum Isopropoxide Fluoride Solids –A Field-Dependent MAS NMR Study, *J. Phys. Chem. C* 113 [35], Seite 15576–15585.
- [159] Abraham, A.; Prins, R.; van Bokhoven, J. A.; van Eck, E. R. H. und Kentgens, A. P. M. (2006): Multinuclear solid-state high-resolution and <sup>13</sup>C {<sup>27</sup>Al} double-resonance magic-angle spinning NMR studies on aluminum alkoxides, *J. Phys. Chem. B* 110 [13], Seite 6553-6560.
- [160] Goodshaw, H. J.; Forrester, J. S.; Suaning, G. J. und Kisi, E. H. (2007): Sintering temperature depression in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by mechanical milling, *J. Mater. Sci.* 42 [1], Seite 337-345.
- [161] Kosmos, A.; Susnik, D. und Kolar, D. (1997): Parameters Influencing the Preparation of Coarse Grained Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics, *Key Eng. Mater.* 132-136 [Pt. 2, Euro Ceramics V], Seite 912-915.
- [162] Kriegel, R. und Preuß, N. (1996): Dilatometric determination of phase transition temperatures and oxidation temperatures on the compounds SrMnO<sub>3-y</sub> and Sr<sub>2</sub>MnO<sub>4-y</sub>, *Thermochim. Acta* 285 [1], Seite 91-98.
- [163] Bilyi, M. M.; Gorban, I. S.; Dmitruk, I. M.; Salivonov, I. M. und Ostrovskii, I. V. (1998): Acoustically stimulated phase transition and low temperature optical spectra in PbI<sub>2</sub> crystal, *Low Temp. Phys.* 24 [8], Seite 609-610.
- [164] Vollet, D. R.; Donatti, D. A.; Domingos, R. N. und De Oliveira, I. (1998): Monolithic diphasic gels of mullite by sol-gel process under ultrasound stimulation, *Ultrason. Sonochem.* 5 [2], Seite 79-81.
- [165] Kipp, S.; Seplák, V. und Becker, K. D. (2005): Chemie mit dem Hammer: Mechanochemie, *Chem. Unserer Zeit* 39 [6], Seite 384-392.

- [166] McNaught, A. D. und Wilkinson, A. (1997): Compendium of Chemical Terminology, The Gold Book, Second Edition, WileyBlackwell, Oxford, .
- [167] Urakaev, F. Kh. und Boldyrev, V. V. (2000): Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices: 1. Theory, Powder Technol. 107 [1-2], Seite 93-107.
- [168] Urakaev, F. Kh. und Boldyrev, V. V. (2000): Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices: 2. Applications of the theory. Experiment, Powder Technol. 107 [3], Seite 197-206.
- [169] Slade, R. C. T.; Southern, J. C. und Thompson, I. M. (1991):  $^{27}\text{Al}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy investigation of thermal transformation sequences of alumina hydrates. I. Gibbsite,  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ , J. Mater. Chem. 1 [4], Seite 563-568.
- [170] Vargas, A.; Montoya, J. A.; Maldonado, C.; Hernandez-Perez, I.; Acosta, D. R. und Morales, J. (2004): Textural properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  mixed oxides synthesized by the aqueous sol method, Microporous Mesoporous Mater. 74 [1-3], Seite 1-10.
- [171] Hill, M. R.; Bastow, T. J.; Celotto, S. und Hill, A. J. (2007): Integrated Study of the Calcination Cycle from Gibbsite to Corundum, Chem. Mater. 19 [11], Seite 2877-2883.
- [172] Slade, R. C. T.; Southern, J. C. und Thompson, I. M. (1991):  $^{27}\text{Al}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy investigation of thermal transformation sequences of alumina hydrates. Part 2. Boehmite,  $\gamma\text{-AlOOH}$ , J. Mater. Chem. 1 [5], Seite 875-879.
- [173] Wuttke, S.; Coman, S. M.; Scholz, G.; Kirmse, H.; Vimont, A.; Daturi, M.; Schroeder, S. L. M. und Kemnitz, E. (2008): Novel Sol-Gel Synthesis of Acidic  $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$  Materials, Chem. Eur. J. 14 [36], Seite 11488-11499.
- [174] Wuttke, S.; Scholz, G.; Rudiger, S. und Kemnitz, E. (2007): Variation of sol-gel synthesis parameters and their consequence for the surface area and structure of magnesium fluoride, J. Mater. Chem. 17 [47], Seite 4980-4988.
- [175] Wuttke, S.; Lehmann, A.; Scholz, G.; Feist, M.; Dimitrov, A.; Troyanov, S. I. und Kemnitz, E. (2009): Investigation of the fluorolysis of magnesium methoxide, Dalton Trans. 2009 [24], Seite 4729-4734.
- [176] Jung, H. S.; Lee, J. K.; Kim, J. Y. und Hong, K. S. (2003): Crystallization behaviors of nanosized MgO particles from magnesium alkoxides, Journal of Colloid and Interface Science 259 [1], Seite 127-132.
- [177] Busca, G. und Lorenzelli, V. (1982): Infrared Spectroscopic Identification of Species Arising from Reactive Adsorption of Carbon Oxides on Metal-Oxide Surfaces, Materials Chemistry 7 [1], Seite 89-126.
- [178] Baltrusaitis, J.; Jensen, J. H. und Grassian, V. H. (2006): FTIR Spectroscopy combined with isotope labeling and quantum chemical calculations to investigate adsorbed bicarbonate formation following reaction of carbon dioxide with surface hydroxyl groups on  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , J. Phys. Chem. B 110 [24], Seite 12005-12016.
- [179] Nickkho-Amiry, M.; Eltanany, G.; Wuttke, S.; Rudiger, S.; Kemnitz, E. und Winfield, J. M. (2008): A comparative study of surface acidity in the amorphous, high surface area solids, aluminium fluoride, magnesium fluoride and magnesium fluoride containing iron(III) or aluminium(III) fluorides, J. Fluorine Chem. 129 [5], Seite 366-375.
- [180] Scholz, G. unveröffentlichte Resultate.
- [181] Mackenzie, K. J. D. und Meinhold, R. H. (1993): Thermal Decomposition of Brucite,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  - a  $^{25}\text{Mg}$  MAS NMR-Study, Thermochem. Acta 230, Seite 339-343.

- [182] Thoms, H.; Epple, M. und Reller, A. (1997): The thermal decomposition of magnesium alcoholates to magnesia (MgO): studies by IR and thermal analysis, *Solid State Ionics* 101-103 [Part 1], Seite 79-84.
- [183] Thoms, H.; Epple, M.; Viebrock, H. und Reller, A. (1995): Magnesium alcoholates as precursors for magnesia, *J. Mater. Chem.* 5 [4], Seite 589-594.
- [184] Murthy, J. Krishna; Groß, U.; Rüdiger, S.; Kemnitz, E. und Winfield, J. M. (2006): Sol-gel-fluorination synthesis of amorphous magnesium fluoride, *J. Solid State Chem.* 179 [3], Seite 739-746.
- [185] Nordin, J. P.; Sullivan, D. J.; Phillips, B. L. und Casey, W. H. (1999): Mechanisms for fluoride-promoted dissolution of bayerite [ $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub>(s)] and boehmite [ $\gamma$ -AlOOH]: <sup>19</sup>F-NMR spectroscopy and aqueous surface chemistry, *Geochim. Cosmochim. Acta* 63 [21], Seite 3513-3524.
- [186] Rozenburg, K.; Reimanis, I. E.; Kleebe, H. J. und Cook, R. L. (2007): Chemical interaction between LiF and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel during sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 [7], Seite 2038-2042.
- [187] Shimada, S.; Furuichi, R. und Ishii, T. (1974): Effect of additive on solid state reaction. II. thermoanalytical study of the effect of fluorides on the formation of magnesium aluminate (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) in initial stage, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 47 [8], Seite 2031-2035.
- [188] Booster, J. L.; Van Sandwijk, A. und Reuter, M. A. (2003): Conversion of magnesium fluoride to magnesium hydroxide, *Miner. Eng.* 16 [3], Seite 273-281.
- [189] Booster, J. L.; Van Sandwijk, A. und Reuter, M. A. (2000): Magnesium removal in the electrolytic zinc industry, *Minerals Engineering* 13 [5], Seite 517-526.
- [190] Gross, G. M.; Seifert, H. J. und Aldinger, F. (1998): Thermodynamic assessment and experimental check of fluoride sintering aids for AlN, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 [7], Seite 871-877.
- [191] Ganesh, I.; Bhattacharjee, S.; Saha, B. P.; Johnson, R. und Mahajan, Y. R. (2001): A new sintering aid for magnesium aluminate spinel, *Ceram. Int.* 27 [7], Seite 773-779.
- [192] Holländer, A.; Pippig, F.; Dubreuil, M. und Vangeneugden, D. (2008): Distinguishing Surface OH and NH<sub>x</sub> Using TFAA Derivatization and XPS, *Plasma Process. Polym.* 5 [4], Seite 345-349.
- [193] Cory, D. G. und Ritchey, W. M. (1988): Suppression of signals from the probe in Bloch decay spectra, *J. Magn. Reson.* 80 [1], Seite 128-132.
- [194] Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calve, S.; Alonso, B.; Durand, J. O.; Bujoli, B.; Gan, Z. H. und Hoatson, G. (2002): Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra, *Magn. Reson. Chem.* 40 [1], Seite 70-76.
- [195] Paris, O.; Li, C. H.; Siegel, S.; Weseloh, G.; Emmerling, F.; Riesemeier, H.; Erko, A. und Fratzl, P. (2007): A new experimental station for simultaneous X-ray microbeam scanning for small- and wide-angle scattering and fluorescence at BESSY II, *J. Appl. Crystallogr.* 40, Seite S466-S470.
- [196] Hammersley, A. P.; Svensson, S. O.; Hanfland, M.; Fitch, A. N. und Hausermann, D. (1996): Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan, *High Pressure Res.* 14 [4-6], Seite 235-248.
- [197] Ono, S.; Brodholt, J. P. und Price, G. D. (2008): First-principles simulation of high-pressure polymorphs in MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *Phys. Chem. Miner.* 35 [7], Seite 381-386.
- [198] Paglia, G.; Buckley, C. E.; Rohl, A. L.; Hunter, B. A.; Hart, R. D.; Hanna, J. V. und Byrne, L. T. (2003): Tetragonal structure model for boehmite-derived  $\gamma$ -alumina, *Phys. Rev. B* 68 [14], Seite -.

- [199] Repelin, Y. und Husson, E. (1990): Structural Studies on Transition Aluminas. 1.  $\gamma$ -Alumina and  $\delta$ -Alumina, Mater. Res. Bull. 25 [5], Seite 611-621.
- [200] Husson, E. und Repelin, Y. (1996): Structural studies of transition aluminas. Theta-alumina, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 33 [11], Seite 1223-1231.
- [201] Smrcok, L.; Langer, V.; Halvarsson, M. und Ruppi, S. (2001): A new Rietveld refinement of  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Z. Kristallogr. 216 [7], Seite 409-412.
- [202] Guse, W. und Saalfeld, H. (1990): X-Ray Characterization and Structure Refinement of a New Cubic Alumina Phase ( $\sigma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) with Spinel-Type Structure, Neues Jb. Miner. Monat. [5], Seite 217-226.
- [203] Greaves, C. und Thomas, M. A. (1986): Refinement of the Structure of Deuterated Nickel-Hydroxide, Ni(OD)<sub>2</sub> by Powder Neutron-Diffraction and Evidence for Structural Disorder in Samples with High Surface-Area, Acta Crystallogr. B 42, Seite 51-55.
- [204] Tsirelson, V. G.; Avilov, A. S.; Abramov, Y. A.; Belokoneva, E. L.; Kitaneh, R. und Feil, D. (1998): X-ray and electron diffraction study of MgO, Acta Crystallogr. B 54, Seite 8-17.

# A Anhang

## A.1 Tabellen

**Tabelle A-1:** Kristallographische Daten der Modifikationen von Aluminiumfluorid  $\text{AlF}_3$ .

	$\alpha\text{-AlF}_3$	$ht\text{-AlF}_3$	$\beta\text{-AlF}_3$	$\eta\text{-AlF}_3$	$\vartheta\text{-AlF}_3$	$\kappa\text{-AlF}_3$
<b>Kristallsystem</b>	trigonal	kubisch	rhombisch	kubisch	tetragonal	tetragonal
<b>Raumgruppe</b>	$R\bar{3}c$	$Pm\bar{3}m$	$Cmcm$	$Fd\bar{3}m$	$P4/nmm$	$P4/mbm$
<b>Z</b>	6	1	12	16	16	10
<b>Einheitszelle</b>						
<b>a, (Å)</b>	4.931	3.55	6.931	9.623	10.184	11.403
<b>b, (Å)</b>	4.931	3.55	12.002	9.623	10.184	11.403
<b>c, (Å)</b>	12.466	3.55	7.134	9.623	7.173	3.544
<b>V, (Å<sup>3</sup>)*</b>	262.50	44.74	593.45	890.97	743.98	460.79
<b>Dichte, (g/cm<sup>3</sup>)</b>	3.19	3.12	2.82	2.50	3.00	3.03
<b>Strukturtyp</b>	$\text{VF}_3$	$\text{ReO}_3$	HTB	Pyrochlor	—	TTB
<b>PDF</b>	80-1007	n.v.	84-1672	n.v.	83-0717	83-0719
<b>Quelle</b>	[39]	[40]	[43]	[35]	[35, 46]	[35]

\*: aus den Kristalldaten berechnet, n.v.: nicht verfügbar

**Tabelle A-2:** Kristallographische Daten der Aluminiumfluorid-Hydrate.

	$\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$	$\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$	$\text{AlF}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$
<b>Kristallsystem</b>	trigonal	tetragonal	trigonal
<b>Raumgruppe</b>	$R\bar{3}m$	$P4/n$	$R\bar{3}$
<b>Z</b>	3	2	3
<b>Einheitszelle</b>			
<b>a, b (Å)</b>	9.205	7.701	11.045
<b>c, (Å)</b>	4.654	3.651	8.037
<b>V, (Å<sup>3</sup>)*</b>	341.51	216.51	849.13
<b>Dichte, (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2.01	2.11	1.44
<b>PDF</b>	43-0436	n.v.	n.v.
<b>Quelle</b>	[47]	[47]	[47]

\*: aus den Kristalldaten berechnet, n.v.: nicht verfügbar



**Tabelle A-3:** Kristallographische Daten einiger Aluminiumhydroxidfluoride.

	$\text{AlF}_{1.5}(\text{OH})_{1.5}$	$\text{AlF}_{1.5}(\text{OH})_{1.5} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$	$\text{AlF}_{2.3}(\text{OH})_{0.7} \cdot \text{H}_2\text{O}$
<b>Kristallsystem</b>	kubisch	kubisch	kubisch
<b>Raumgruppe</b>	$Fd\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$
<b>Z</b>	8	8	8
<b>Einheitszelle a, b, c (Å)</b>	9.749	9.861	9.98
<b>V, (Å<sup>3</sup>)*</b>	926.57	958.99	994.0
<b>Dichte, (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2.32	2.5	—
<b>PDF</b>	78-2260	78-2259	n.v.
<b>Quelle</b>	[45]	[45]	[50]

\*: aus den Kristalldaten berechnet, n.v.: nicht verfügbar

**Tabelle A-4:** Kristallographische Daten der Aluminiumoxidfluoride AlFO.

	<b>AlFO</b>	<b>AlFO</b>
<b>Kristallsystem</b>	tetragonal	orthorhombisch
<b>Raumgruppe</b>	$P42/mnm$	$Pmna$
<b>Z</b>	2	12
<b>Einheitszelle</b>		
<b>a (Å)</b>	4.627	8.825
<b>b (Å)</b>	4.267	8.408
<b>c (Å)</b>	3.005	4.669
<b>V, (Å<sup>3</sup>)*</b>	64.33	346.44
<b>Dichte, (g/cm<sup>3</sup>)</b>	3.12	3.56
<b>PDF</b>	76-2058	n.v.
<b>Quelle</b>	[59]	[60]

\*: aus den Kristalldaten berechnet, n.v.: nicht verfügbar

**Tabelle A-5:** Kristallographische Daten der Magnesiumfluoride MgF<sub>2</sub>.

		MgF <sub>2</sub>	high pressure-MgF <sub>2</sub>
<b>Kristallsystem</b>		tetragonal	kubisch
<b>Raumgruppe</b>		<i>P42/mnm</i>	<i>Pa<math>\bar{3}</math></i>
<b>Z</b>		2	4
<b>Einheitszelle</b>	<b>a (Å)</b>	4.625	4.642
	<b>c (Å)</b>	3.052	4.642
<b>V, (Å<sup>3</sup>)*</b>		65.28	99.99
<b>Dichte, (g/cm<sup>3</sup>)</b>		3.17	4.14
<b>PDF</b>		72-2231	70-8298
<b>Quelle</b>		[72]	[72]

\*: aus den Kristalldaten berechnet

**Tabelle A-6:** Kristallographische Daten der Aluminiumoxidhydroxide AlOOH.

		$\alpha$ -AlOOH	$\gamma$ -AlOOH
<b>Kristallsystem</b>		orthorhombisch	orthorhombisch
<b>Raumgruppe</b>		<i>Pbnm</i>	<i>Cmcm</i>
<b>Z</b>		4	4
<b>Einheitszelle</b>	<b>a (Å)</b>	4.396	2.868
	<b>b (Å)</b>	9.426	12.227
	<b>c (Å)</b>	2.844	3.700
<b>V, (Å<sup>3</sup>)*</b>		117.85	129.75
<b>Dichte, (g/cm<sup>3</sup>)</b>		3.44	3.01
<b>PDF</b>		87-0705	83-2384
<b>Quelle</b>		[77]	[77]

\*: aus den Kristalldaten berechnet

**Tabelle A-7:** Kristallographische Daten der Aluminiumoxide  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\vartheta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\sigma\text{-Al}_2\text{O}_3$
<b>Kristallsystem</b>	trigonal	tetragonal	tetragonal	monoklin	rhombisch	kubisch
<b>Raumgruppe</b>	$R\bar{3}c$	$I4_1/amd$	$P\bar{4}m2$	$C2/m$	$Pna2_1$	$Fd\bar{3}m$
<b>Z</b>	6	4	12	4	8	8
<b>Einheitszelle</b>						
<b>a (Å)</b>	4.807	5.652	5.599	11.795	4.834	7.948
<b>b (Å)</b>	4.807	5.652	5.599	2.91(1)	8.310	7.948
<b>c (Å)</b>	13.116	7.871	23.657	5.621	8.935	7.948
<b>V, (Å<sup>3</sup>)*</b>	262.47	251.44	741.62	187.37	358.92	502.08
<b>Dichte, (g/cm<sup>3</sup>)</b>	3.87	3.59	3.65	3.61	3.77	3.6
<b>PDF</b>	83-2080	74-4629	88-1609	86-1410	88-0107	80-1385
<b>Quelle</b>	[197]	[198]	[199]	[200]	[201]	[202]

\*: aus den Kristalldaten berechnet

**Tabelle A-8:** Kristallographische Daten von Magnesiumhydroxid  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und Magnesiumoxid  $\text{MgO}$ .

	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{MgO}$
<b>Kristallsystem</b>	trigonal	kubisch
<b>Raumgruppe</b>	$P\bar{3}m1$	$Fm\bar{3}m$
<b>Z</b>	1	4
<b>Einheitszelle</b>		
<b>a, b (Å)</b>	3.142	4.214
<b>c (Å)</b>	4.766	4.214
<b>V, (Å<sup>3</sup>)*</b>	40.75	74.83
<b>Dichte, (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2.38	3.58
<b>PDF</b>	75-1527	87-0652
<b>Quelle</b>	[203]	[204]

\*: aus den Kristalldaten berechnet

**Tabelle A-9:** Kristallographische Daten von Spinell  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

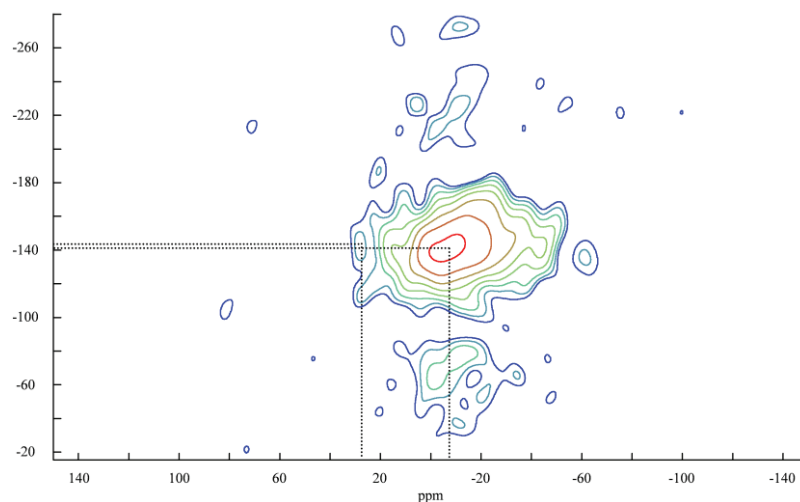
		$\text{MgAl}_2\text{O}_4$
<b>Kristallsystem</b>		kubisch
<b>Raumgruppe</b>		$Fm\bar{3}m$
<b>Z</b>		8
<b>Einheitszelle</b>	<b>a, b, c (Å)</b>	8.161
<b>V, (Å<sup>3</sup>)*</b>		543.54
<b>Dichte, (g/cm<sup>3</sup>)</b>		3.48
<b>PDF</b>		87-0345
<b>Quelle</b>		[197]

\*: aus den Kristalldaten berechnet

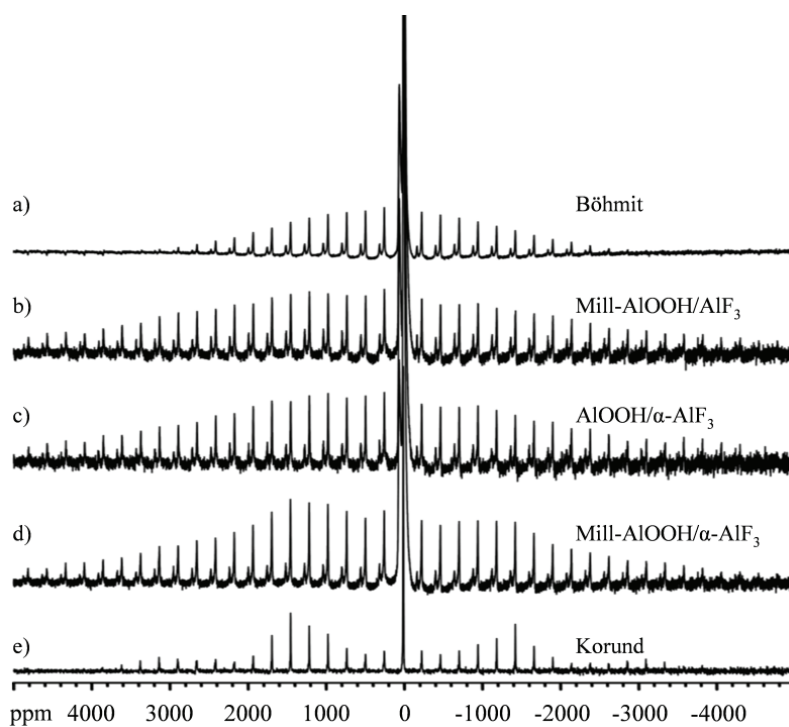
**Tabelle A-10:** Auf Binderverträglichkeit getestete, derivatisierte  $\text{MgF}_x(\text{OH})_{2-x}$ -Sole.

<b>Binderreaktion</b>	<b><math>\text{MgF}_x(\text{OH})_{2-x}</math>-Sol derivatisiert mit:</b>
Ausflockung	Essigsäure
Ausflockung	Ethylenglykol
Ausflockung	Polyethylenglycol
Ausflockung	Perfluorbutansulfonsäure (Kaliumsalz)
Ausflockung	Maleinsäure
Ausflockung	Zitronensäure
Ausflockung	Methacrylsäure
Ausflockung	$\text{H}_2\text{SO}_4$

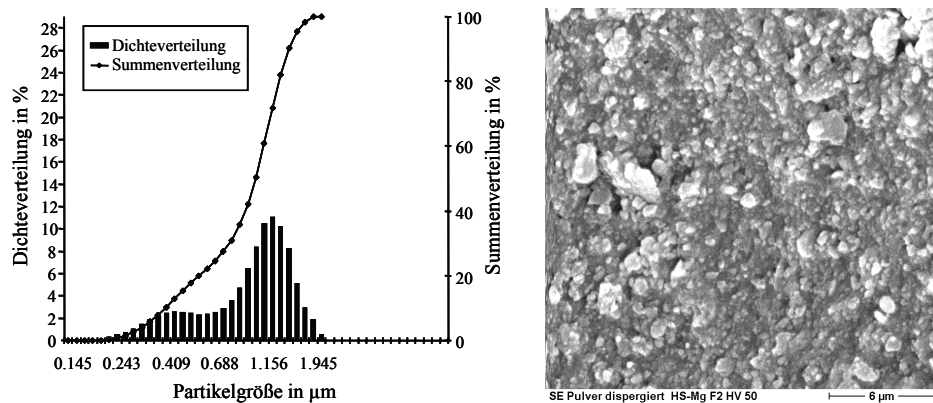
## A.2 Abbildungen



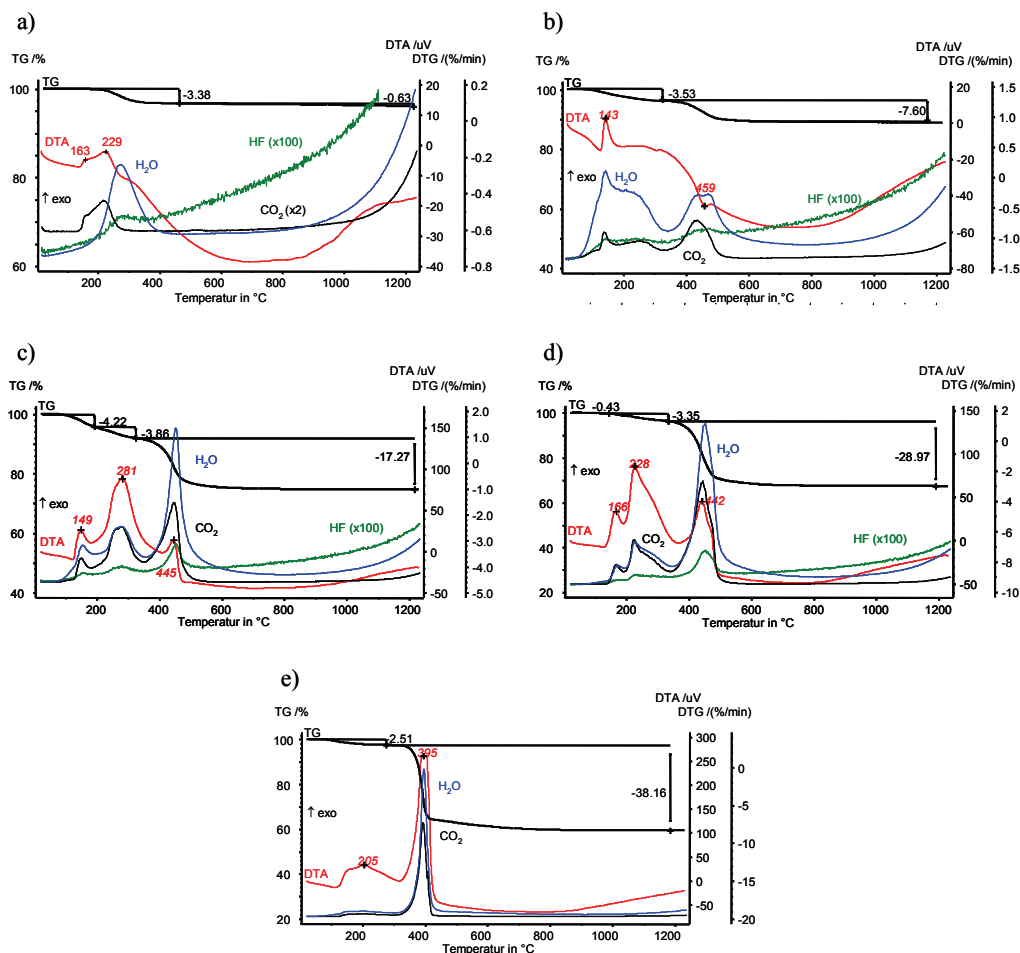
**Abbildung A-1:**  $^{19}\text{F} \rightarrow ^{27}\text{Al}$  HETCOR MAS NMR Spektrum von  $\text{AlF}(\text{OH})_2\text{-300}$ . Die Rotationsfrequenz betrug 25 kHz, die Dämpfung betrug 32 dB.



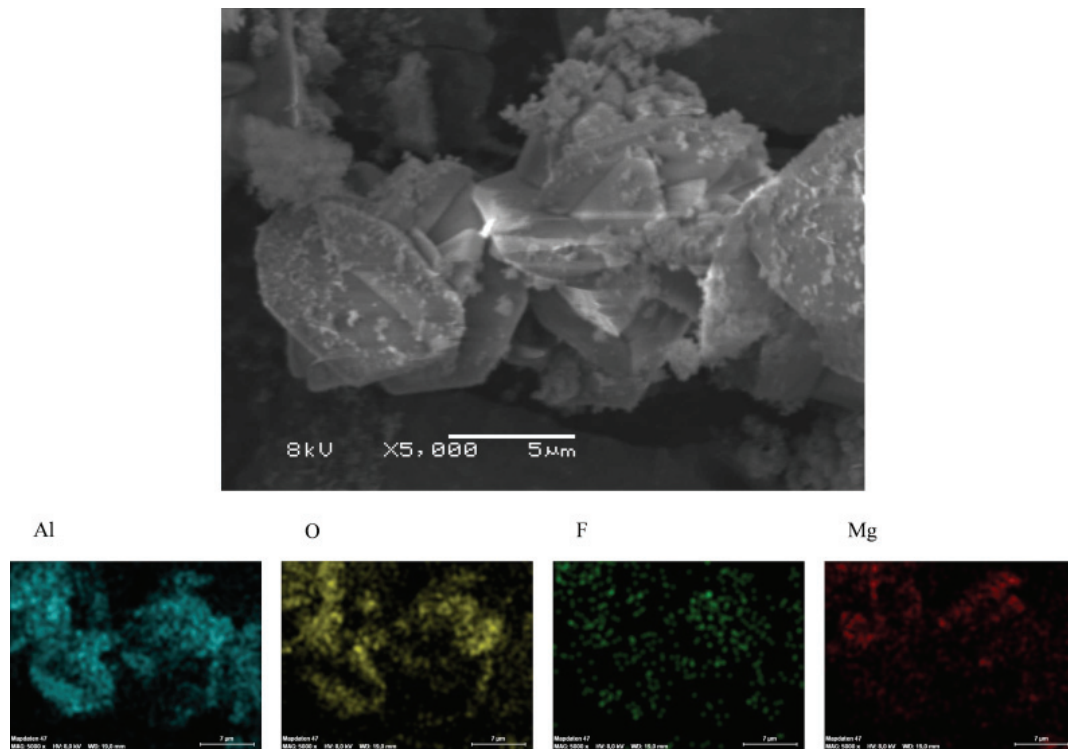
**Abbildung A-2:**  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR SATRAS Spektren von (a)  $\gamma\text{-AlOOH}$  (Böhmit), (b) Mill-AlOOH/ $\text{AlF}_3$ , (c)  $\text{AlOOH}/\alpha\text{-AlF}_3$ , (d) Mill-AlOOH/ $\alpha\text{-AlF}_3$  und (e)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Korund). Die Proben b–d wurden vier Stunden bei  $700^\circ\text{C}$  in feuchter Luft getempert. Die Rotationsfrequenzen betrugen 25 kHz.



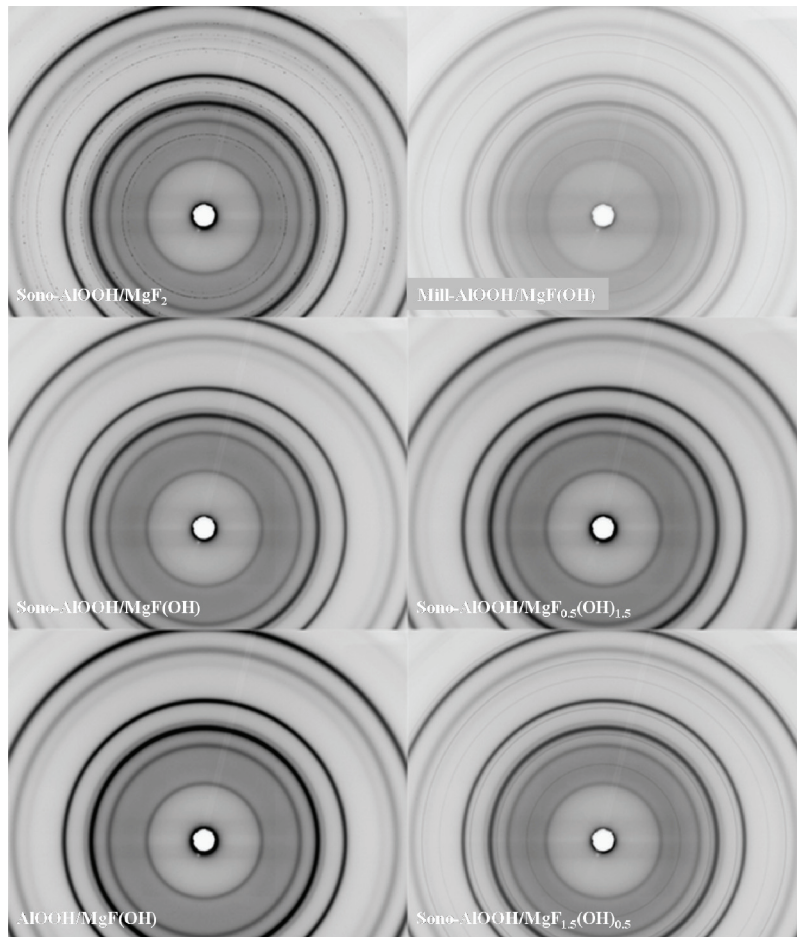
**Abbildung A-3:** Partikelgrößenverteilung und SEM-Abbildung (5000-fache Vergrößerung) von  $\text{MgF}_2$ -Agglomeraten nach der Dispergierung in Wasser ohne Ultraschallbehandlung.



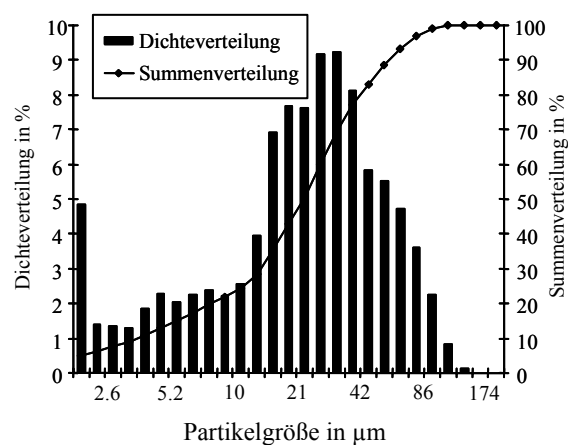
**Abbildung A-4:** Massenspektrometrisch gekoppelte DTA-TG-Aufnahmen von (a)  $\text{MgF}_2$ , (b)  $\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$ , (c)  $\text{MgF}(\text{OH})$ , (d)  $\text{MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$  und (e)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Alle Messungen erfolgten in Pt-Tiegeln in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre mit einer Heizrate von  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .



**Abbildung A-5:** SEM-Abbildung (5000-fache Vergrößerung) sowie Al, O, F und Mg EDX-Messungen (Elementmapping) von Sono-AlOOH/MgF<sub>2</sub> nach der Temperung bei 900°C in feuchter Luft.



**Abbildung A-6:** Zweidimensionale Beugungsbilder von Sono-AlOOH/MgF<sub>2</sub>, Mill-AlOOH/MgF(OH), Sono-AlOOH/MgF(OH), Sono-AlOOH/MgF<sub>0.5</sub>(OH)<sub>1.5</sub>, AlOOH/MgF(OH) und Sono-AlOOH/MgF<sub>1.5</sub>(OH)<sub>0.5</sub>. In den Mitten der Beugungsbilder ist die Probe zu erkennen, die dunklen Ringe kennzeichnen Bereiche hoher Streuintensität.



**Abbildung A-7:** Partikelgrößenverteilung von MgO-dotiertem  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Granulat (IKTS0-1). Die Messung der dynamischen Lichtstreuung erfolgte in Wasser.



# Danksagung

Zuallererst danke meinem Betreuer Herrn Prof. Dr. E. Kemnitz für die Möglichkeit zur Bearbeitung dieses interessanten Themas sowie für die sehr gute Betreuung und große Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Ein besonderer Dank geht an Frau PD Dr. G. Scholz, nicht nur für die Messung von MAS NMR Spektren sondern auch für die vielen Diskussionen und Gespräche auch abseits der Chemie. Deine Erfahrung und Hinweise haben mir sehr bei der Erstellung von Publikationen und der Strukturierung der Arbeit geholfen.

Ich danke den Projektpartnern am *IKTS*, Herrn Dipl.-Ing. H. Ludwig und Herrn Dr. U. Reichel für die gute Zusammenarbeit, die Einführung in die Welt der Keramik, die SEM-Aufnahmen und DLS-Messungen, für die Messungen der technologisch relevanten Eigenschaften der eingesetzten Pulver und Sole sowie für die leckeren Thüringer Bratwürste.

Bei Herrn Dipl.-Ing. R. Schadrack (BAM) bedanke ich mich für die unkomplizierte Messung der Schwindungskurven und die Möglichkeit, den „kleinen Dienstweg“ für die Anmeldung neuer Proben zu nutzen.

Für die TEM-Messungen möchte ich mich bei Herrn Dr. H. Kirmse bedanken, für die Bestimmung der Aluminium- und Magnesiumgehalte meiner Verbindungen bei Herrn Dr. R. Bertram (IKZ) und für die WAXS-Messungen bei Frau Dr. Emmerling (BAM).

Auch innerhalb der Arbeitsgruppe bin ich vielen Kollegen zu Dank verpflichtet: Herrn Dr. M. Feist für die DTA/TG-Messungen, Frau S. Bäßler für die Fluoridanalysen, die Py-PAS und TPD Messungen, für ihren Vorrat an nützlichen Büroartikeln und die ein oder andere Vertretung beim Kaffeekochen, Herrn Dr. D. Heidemann für die Messung von MAS NMR-Spektren und Herrn Dipl.-Chem. J. Noack für die zeitweilige und vor allem kurzweilige Gesellschaft im Labor sowie die Gesellschaft am (Elite-)SEM-Gerät. Aber auch den restlichen Kollegen möchte ich danken, auch wenn sie nichts für mich gemessen haben. ;-) Allen voran Frau Dr. K. Scheurell und Herrn Dr. R. König für das regelmäßige Verabreden, pünktlich Essen zu gehen und das regelmäßige Scheitern dieses Vorhabens wegen der Unpünktlichkeit eines Teilnehmers. Es hat großen Spaß gemacht, euch als Labornachbarn zu haben. Ich danke euch für unsere Gespräche, vor allem für die ernstesten. Herrn Dr. Ingo Buchem möchte ich für seine stimmungserhellende, einzigartige Fähigkeit danken, den Fokus seiner Mitmenschen unerwartet auf gänzlich andere Dinge zu lenken. Den restlichen, noch nicht genannten

Kollegen danke ich für das gute Arbeitsklima und die stete Hilfsbereitschaft bei der Lösung von Problemen.

Abseits der Arbeit bin ich meinen Freunden, den ehrenwerten Herren Dr. M. Ahrens, Dr. T. Krahel, Dr. H. Rohde und Dipl.-Chem. T. Tietz zu Dank verpflichtet. Ihr seid der Beweis, dass man auch mit Chemikern Spaß haben kann.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meinen Eltern. Ihr habt mir über viele Jahre das Studium ermöglicht und mich in allem prima unterstützt.

Mein größter Dank geht aber an Ramona, meine Frau und David, unseren Sohn. Ihr gebt mir ein wundervolles Zuhause und die Gewissheit, dass es im Leben anderes gibt, als nur die Arbeit. Danke für eure Unterstützung und die Opfer, die Ihr vor allem während der „Schreibzeit“ erbracht habt. Ich liebe euch!

# Publikationsliste

## (A) Patent

Teile dieser Arbeit sind Bestandteil einer Patentanmeldung (0140-11588-DE).

## (B) Publikationen

Stosiek, Ch.; Scholz, G.; Eltanany, G.; Bertram, R. und Kemnitz, E. (2008): *Novel synthesis and thermal behaviour of aluminium hydroxy fluorides  $AlF_x(OH)_{3-x}$* , Chem. Mater. 20 [17], Seite 5687-5697.

Stosiek, Ch.; Brehme, S.; Scholz, G. und Kemnitz, E. (2009): *Influence of milling, sonication and fluoride doping of pseudoboehmites on their phase transformation behaviour to corundum*, J. Eur. Ceram. Soc. 29 [13], Seite 2713-2720.

Stosiek, Ch.; Scholz, G.; Schroeder, S. L. M. und Kemnitz, E. (2010): *Structure and Properties of Noncrystalline Aluminum Oxide-Hydroxide Fluorides*, Chem. Mater. 22 [7], Seite 2347–2356.

Stosiek, Ch.; Ludwig, H.; Reichel, U.; Scholz, G. und Kemnitz, E. (2010): *Nanoscopic metal fluorides as promising sintering aids for high-performance corundum ceramics*, J. Ceram. Sci. Technol., akzeptiert.

Stosiek, Ch.; Scholz, G. und Kemnitz, E. (2010): *Synthesis and thermal behaviour of magnesium hydroxide fluorides  $MgF_x(OH)_{2-x}$  and their influence on the phase transition of mechanical activated pseudoboehmite to corundum*, in Vorbereitung.

## (C) Vorträge

Reichel, U.; Ludwig, H.; Kemnitz, E.; Scholz, G. und Stosiek, Ch., *Nano-Metallfluorid dotierte Aluminiumoxid-Keramik*. DKG-Jahrestagung 2010 – Symposium Hochleistungskeramik, Hermsdorf/Thür. 2010.

Kemnitz, E.; Scholz, G.; Stosiek, Ch. Reichel, U.; Ludwig, H. und Voigtberger, B., *Nanoskopische Metallfluoride als neuartige Sinterhilfsmittel*. DKG-Jahrestagung 2010 – Symposium Hochleistungskeramik, Hermsdorf/Thür. 2010.

## (D) Poster

Tag der Chemie, Berlin 2010; Stosiek, Ch.; Scholz, G. und Kemnitz, E., *Struktur und Eigenschaften amorpher Aluminium(hydr)oxidfluoride „AlFO“*.

### **Selbstständigkeitserklärung**

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Dissertation am Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin unter der Betreuung von PD Dr. Gudrun Scholz und Prof. Dr. Erhard Kemnitz selbstständig und nur unter Verwendung zulässiger und angegebener Hilfsmittel angefertigt habe.

Berlin, den